

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 5 aprile 1908.*

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Meccanica.** — *Sulla funzione potenziale di un doppio strato ellissoidico.* Nota del Socio G. MORERA.

Consideriamo sull'ellissoide di equazione:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

la distribuzione superficiale di densità:

$$h = (-1)^n \cdot 2^{n-1} \cdot n! Q\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right) \frac{P}{abc},$$

ove  $Q(x, y, z)$  rappresenta un polinomio armonico, omogeneo, di grado  $n$  e  $P$  la perpendicolare calata dal centro sul piano tangente all'ellissoide in  $(x, y, z)$ .

La funzione potenziale di tale distribuzione ha, come è noto, l'espressione seguente (1):

$$U = \pi Q\left(a \frac{\partial}{\partial x}, b \frac{\partial}{\partial y}, c \frac{\partial}{\partial z}\right) \int_{s_0}^{\infty} \frac{\left(1 - \frac{x^2}{a^2 + s} - \frac{y^2}{b^2 + s} - \frac{z^2}{c^2 + s}\right)^n}{\sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}} ds,$$

(1) Cfr. la mia Nota, inserita nel vol. XV (S. 5) di questi Rendiconti: *Alcune considerazioni sulle funzioni armoniche ellissoidali* (pp. 669-678), presentata nella seduta del 2 dicembre 1906.

nella quale per  $s_0$  è da porsi lo zero, ovvero la maggior radice dell'equazione:

$$\frac{x^2}{a^2 + s} + \frac{y^2}{b^2 + s} + \frac{z^2}{c^2 + s} = 1,$$

secondochè il punto potenziato è all'interno, ovvero all'esterno dell'ellissoide.

Nella precedente espressione cambiamo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  rispettivamente in  $\sqrt{a^2 + \varepsilon}$ ,  $\sqrt{b^2 + \varepsilon}$ ,  $\sqrt{c^2 + \varepsilon}$ , poi deriviamo rispetto ad  $\varepsilon$  e a derivazione compiuta poniamo  $\varepsilon = 0$ .

Si vede agevolmente che così operando si ottiene la funzione potenziale del doppio strato sull'ellissoide avente per momento unitario, misurato nella direzione della *normale esterna*:

$$\mathfrak{N} = (-1)^n \cdot 2^{n-2} \cdot n! \cdot Q\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right) \frac{1}{abc}.$$

Infatti: si osservi che detto  $\delta n$  lo spessore dello strato compreso fra gli ellissoidi omofocali di semiassi:  $a, b, c$ ;  $\sqrt{a^2 + \delta\varepsilon}$ ,  $\sqrt{b^2 + \delta\varepsilon}$ ,  $\sqrt{c^2 + \delta\varepsilon}$ , si ha per  $\delta\varepsilon$  infinitesimo:

$$\delta\varepsilon = 2P\delta n;$$

e che inoltre, poichè i tre rapporti  $\frac{x}{\sqrt{a^2 + \varepsilon}}$ ,  $\frac{y}{\sqrt{b^2 + \varepsilon}}$ ,  $\frac{z}{\sqrt{c^2 + \varepsilon}}$  non variano lungo una stessa traiettoria ortogonale agli ellissoidi omofocali, lungo una tal traiettoria  $Q\left(\frac{x}{\sqrt{a^2 + \varepsilon}}, \frac{y}{\sqrt{b^2 + \varepsilon}}, \frac{z}{\sqrt{c^2 + \varepsilon}}\right)$  rimane costante; come pure non varia l'elemento

$$\frac{PdS}{\sqrt{(a^2 + \varepsilon)(b^2 + \varepsilon)(c^2 + \varepsilon)}}$$

quando con  $dS$  si intenda l'elemento intercetto sull'ellissoide variabile, da una stessa superficie tubolare di traiettorie ortogonali. Sicchè coll'indicata operazione si viene a formare la funzione potenziale del doppio strato sull'ellissoide di momento

$$\mathfrak{N} = \frac{h\delta n}{\delta\varepsilon} = \frac{h}{2P}.$$

Indichiamo brevemente con  $[Q]$  l'operazione derivatoria

$$Q\left(a \frac{\partial}{\partial x}, b \frac{\partial}{\partial y}, c \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

e con  $[Q'_x]$  l'operazione derivatoria analogamente formata col polinomio omogeneo  $Q'_x = \frac{\partial Q}{\partial x}$ , ecc., e poniamo:

$$\mu = 1 - \frac{x^2}{a^2 + s} + \frac{y^2}{b^2 + s} - \frac{z^2}{c^2 + s}, \quad R(s) = \sqrt{(a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s)}.$$



Detta  $\frac{W}{2}$  la funzione potenziale del doppio strato ellissoidico anzidetto, si trova all'interno:

$$W_i = \pi \left\{ \frac{1}{a} [Q'_x] \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{b} [Q'_y] \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{c} [Q'_z] \frac{\partial}{\partial z} \right\} \int_0^\infty \frac{\mu^n}{R(s)} ds \\ - \frac{2\pi}{abc} [Q] \left( 1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} \right)^n.$$

All'esterno invece, notato che  $\frac{\partial s_0}{\partial \epsilon} = -1$ , si ottiene per  $W_e$  la stessa espressione privata dell'ultimo termine, ove però all'integrale è da assegnarsi come limite inferiore, non già lo zero, ma la maggior radice  $s_0$  dell'equazione precedentemente scritta.

Ma si ha <sup>(1)</sup>:

$$[Q] \left( 1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2} \right)^n = (-1)^n \cdot 2^n \cdot n! Q \left( \frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c} \right),$$

dunque l'espressione:

$$W = \pi abc \left\{ \frac{1}{a} [Q'_x] \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{b} [Q'_y] \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{c} [Q'_z] \frac{\partial}{\partial z} \right\} \int_{s_0}^\infty \frac{\mu^n}{R(s)} ds \\ - (-1)^n \cdot 2^{n-1} \cdot n! (\sigma)_0 Q \left( \frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c} \right),$$

ove  $(\sigma)_0$  indica  $4\pi$ , ovvero lo zero, secondochè il punto potenziato è interno, ovvero esterno all'ellissoide, dà la funzione potenziale del doppio strato di momento unitario:

$$\mathfrak{W} = (-1)^n 2^{n-1} \cdot n! Q \left( \frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c} \right).$$

In altri termini, detta  $N_e$  la normale esterna all'ellissoide eretta sull'elemento  $dS$ , si ha:

$$W = \int \mathfrak{W} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N_e} dS.$$

È facile verificare direttamente che la funzione  $W$  sopra determinata ha, oltre alla proprietà evidente

$$W_e - W_i = 4\pi \mathfrak{W}$$

sopra l'ellissoide, anche tutte le altre proprietà caratteristiche della funzione potenziale di doppio strato.

(1) Loc. cit. pag. 675.

Osserviamo che una funzione arbitrariamente data sull'ellissoide si può sempre sviluppare in una serie del tipo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{2n} \alpha_i^{(n)} Q_i^{(n)} \left( \frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c} \right),$$

ove le  $Q_i^{(n)}$  ( $i = 0, 1, 2, \dots, 2n$ ) indicano  $2n+1$  polinomi armonici, omogenei, del grado  $n$ , fra di loro linearmente indipendenti, e le  $\alpha$  delle costanti. Sicchè, valendoci di un tale sviluppo, il risultato ottenuto ci offre il mezzo di trovare la funzione potenziale di un doppio strato ellissoidico di momento unitario qualunque.

Pongasi in particolare, a scopo di verifica:  $a = b = c = 1$ ; l'ellissoide diviene una sfera e la  $W$  si converte nella funzione potenziale del doppio strato sferico di momento unitario:

$$\mathfrak{W} = (-1)^n 2^{n-1} \cdot n! Q(x, y, z).$$

Si ha allora ovviamente <sup>(1)</sup>, detta  $r$  la distanza di  $(x, y, z)$  dal centro:

$$W_e = (-1)^n n \frac{2^{n+1} \cdot n!}{2n+1} \pi \frac{Q(x, y, z)}{r^{2n+1}}$$

$$W_i = (-1)^n n \frac{2^{n+1} \cdot n!}{2n+1} \pi Q(x, y, z) - (-1)^n 2^{n+1} \cdot n! \pi Q(x, y, z);$$

sicchè, indicando con  $\varphi_n$  la funzione sferica dell' $n^{\text{mo}}$  ordine corrispondente al polinomio armonico

$$(-1)^n 2^{n-1} \cdot n! Q(x, y, z),$$

si ha:

$$W_e = \frac{4\pi n}{2n+1} \frac{\varphi_n}{r^{n+1}},$$

$$W_i = -\frac{4\pi(n+1)}{2n+1} \varphi_n r^n.$$

Con queste formule si verifica immediatamente che  $W$  soddisfa all'interno e all'esterno all'equazione di Laplace ed ha le derivate normali continue attraverso alla sfera; sicchè essa è effettivamente la funzione potenziale del doppio strato sferico di momento  $\varphi_n$ .

**Meccanica** — *Sugli spostamenti elastici discontinui*. Nota del Corrispondente GIAN ANTONIO MAGGI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Cfr. loc. cit., pag. 678.



Fisica. — *Sullo spettro della scintilla elettrica*. Nota preventiva del Corrispondente A. BATTELLI e di L. MAGRI.

1) L'esame dell'irraggiamento luminoso della scintilla elettrica ha un grande interesse per lo spettroscopista e per chi studia il meccanismo elettrico di questo fenomeno.

Lo studio di tale argomento è stato fatto sinora con intendimenti quasi soltanto spettroscopici, e sempre proiettando la luce della scintilla o la sua immagine sulla fenditura del collimatore. Ma questo mezzo, se è adatto per determinare le lunghezze d'onda delle varie luci, non serve altrettanto bene per farci vedere da quali parti della scintilla esse vengono emesse; per questo scopo giova meglio sopprimere la fenditura ed associare allo spettroscopio lo specchio rotante, almeno quando la cosa sia possibile: ciò che noi adesso abbiamo fatto.

Riferiamo qui alcune esperienze, le quali fanno parte di uno studio più lungo che pubblicheremo tra breve; e precisamente riportiamo in questa Nota alcuni risultati ottenuti dall'esame di scintille da 3 a 4 cm. di lunghezza, che scoccano fra elettrodi di magnesio.

Lo spettrografo che ci ha servito è uno spettrografo a tre prismi di vetro *Uviol* con la lente obiettiva e la collimatrice di 96 cm. di distanza focale. La fenditura era stata tolta ed al suo posto era stato messo uno spinterometro.

Al di là del piano focale dello spettrografo ed in posizione opportuna, era collocato un apparecchio a specchio rotante, col quale all'occorrenza si potevano analizzare le varie righe dello spettro.

Il circuito di scarica comprendeva un condensatore della capacità di circa 0,0015 microfaraday e un'autoinduzione costituita da una spirale di filo di rame di 10 spire per centimetro del diametro di 17 centimetri, su cui poteva scorrere un corsoio che permetteva di introdurre in circuito quel numero di spire che più si fosse creduto opportuno.

2) Le immagini monocromatiche hanno tra loro aspetti molto diversi, ma per certi caratteri a comune si possono aggruppare in varie categorie. Di queste scegliamo le tre principali, da trattare nella presente Nota, e cioè:

1<sup>a</sup>) I tratti luminosi che congiungono tra loro gli elettrodi.

Essi sono tanto più larghi e splendenti quanto più grande è la capacità e quanto più piccole sono l'autoinduzione e la resistenza; per piccole distanze esplosive sono quasi rettilinei, col crescere della distanza si fanno sempre più sinuosi e irregolari. Danno uno spettro di righe d'aria. Sono le immagini monocromatiche delle prime scintille d'aria componenti la scarica.

2<sup>a</sup>) Grandi ciuffi luminosi che partono dagli elettrodi e si protendono fin nel mezzo della scintilla.

In generale sono più stretti e più luminosi in vicinanza degli elettrodi,

più larghi e più deboli nel mezzo della scintilla. Con autoinduzione e resistenza piccolissime assumono quasi l'aspetto di piccole nubi di vapore luminoso. Essi possono restare luminosi anche dopo il passaggio della corrente, danno spettro di righe metalliche lunghe nella scintilla. Sono le immagini monocromatiche dell'aureola.

3<sup>a</sup>) Brevi ciuffi luminosi, larghi in vicinanza degli elettrodi e terminanti spesso a punta.

Lo spettro di questi ciuffi è di righe metalliche di scintilla, brevi. Essi sono molto vivaci e abbondanti con autoinduzioni piccole, si scorciano e si assottigliano col crescere dell'autoinduzione. Con periodi brevissimi sembrano talvolta piccolissime nubi luminose raccolte vicino agli elettrodi.

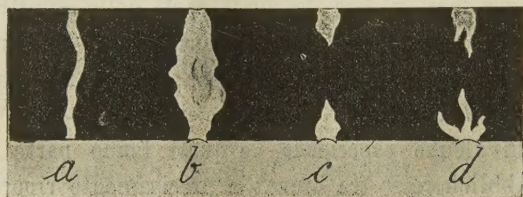


FIG. 1

La fig. 1 mostra alla meglio il disegno di queste tre categorie di immagini, le quali compaiono ordinariamente nello spettro di tutte le scintille, ma con uno splendore relativo molto diverso a seconda delle condizioni del circuito: *a* rappresenta la figura delle scintille d'aria, *b* quella dei ciuffi grandi di vapore; *c* e *d* quelle dei ciuffi brevi.

Per maggiore intelligenza riportiamo qui alcune fotografie, ognuna delle quali è stata ottenuta con una sola scintilla: nella negativa si vede un po' meno chiaramente che ad occhio nudo; molti particolari si perdono per sottoesposizione, altri si discernono male perchè nella riproduzione fotografica mancano i colori. Per di più la positiva rende meno della negativa, e meno ancora il cliché in zinco.

La fig. n. 2 mostra la fotografia di uno spettro ottenuto, come sopra si è detto, con una sola scintilla. L'autoinduzione in questo caso era la minima possibile, e cioè la spirale era esclusa e le comunicazioni erano fatte con tubi di ottone.

In queste condizioni del circuito l'aria attraversata dalla scarica dà, come è noto, uno spettro a righe molto numerose e intense, e ciò nella figura sopra detta è mostrato da quei tratti tortuosi che congiungono gli elettrodi e segnano nell'aria il passaggio della corrente. L'esame allo specchio rotante di questi tratti luminosi ha mostrato che essi si accendono contemporaneamente per tutta la loro lunghezza; si mostrano soltanto nelle prime mezze oscillazioni (anzi di solito solo nella prima con grande intensità) e si spengono nei minimi di corrente per riaccendersi nei massimi. La loro illuminazione è dunque istantanea, come è istantaneo il loro spengersi. Dopo le prime oscillazioni questo spettro di righe scompare e ad esso succede uno spettro di bande poco luminoso.



La scarica poi stacca dagli elettrodi delle masse metalliche e le lancia tutt'all'intorno; queste masse vengono scaldate e rese luminose in quel tratto d'aria che è attraversato dalla scarica, ma possono seguitare ad emettere certe luci anche al di fuori di essa, anche nei minimi di corrente, ed anche dopo che la scarica è finita.

Si vedono per esempio nella figura 2, le nubi di vapore di magnesio staccarsi dagli elettrodi e diffondersi lontano da essi e dal cammino percorso dalla scarica seguitando ad emettere luce corrispondente alle tre righe  $\lambda = 3838-32-29$ . (Nell'esame a occhio si vedono invece molto bene le 5168-73-84, poco visibili nella fotografia per il loro colore).

Per certe altre luci del metallo sembra invece che l'emissione possa

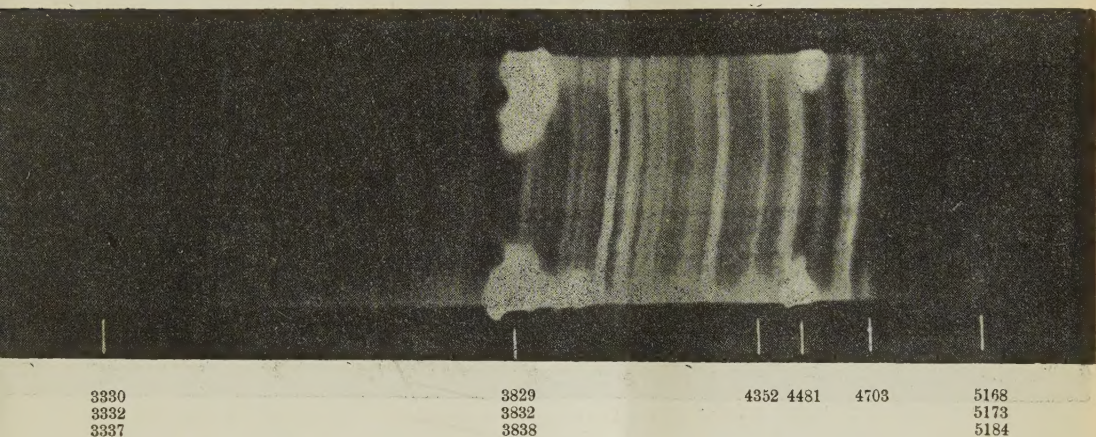


FIG. 2.

aver luogo solo nel tratto percorso dalla corrente o a breve distanza da esso, come ad es. per la luce  $\lambda = 4481$ .

Se aumentiamo l'autoinduzione, e quindi il periodo, avvengono, come è noto, dei profondi cambiamenti nella scintilla; le scintille d'aria emettono sempre meno abbondantemente lo spettro di righe, mentre cresce in intensità lo spettro di bande, che pur tuttavia si mantiene sempre assai debole.

Alcune delle radiazioni del vapore metallico danno immagini che si allungano col crescere dell'autoinduzione; altre, hanno un comportamento opposto, e cioè si accorciano quanto più l'autoinduzione cresce.

Ad esempio, la fig. 3, che è stata ottenuta inserendo nel circuito 20 spire della spirale, mostra ancora numerose e intense le immagini nello spettro della scintilla d'aria, ma assai più deboli però di quelle della fig. 2. I ciuffi luminosi della riga  $\lambda = 4481$  e tutti gli altri sono poco diversi da quelli che si possono osservare nella figura precedente.

Nella fig. 4 invece, che è stata ottenuta con 40 spire in circuito, le scintille d'aria sono quasi completamente scomparse, lo spettro di righe non essendo più emesso se non dalla pilota e molto debolmente dalla prima mezza



oscillazione, la luce  $\lambda = 4481$  si raccoglie sempre più in vicinanza del catodo e dà nello spettro una riga più sottile ma allargata alla base, la luce  $\lambda = 3838-32-29$  resta invece come nelle precedenti.

La fig. 5 è stata ottenuta con 200 spire in circuito. In essa sono ormai scomparse le immagini delle scintille d'aria, sono visibili solo le tracce dell'esile pilota; ma l'aria fra gli elettrodi in tutte le mezze oscillazioni dà uno spettro di bande che non è visibile nella figura. Resta quindi ben netto lo spettro dei vapori. Le luci  $\lambda = 3830$  sono emesse dai vapori anche a grande distanza dalle scintille d'aria; la riga  $\lambda = 4481$  è sempre intensa sì, ma si è raccolta in immediata vicinanza degli elettrodi.

3330  
3332  
3337

3829  
3832  
3838

4352 4481 4703

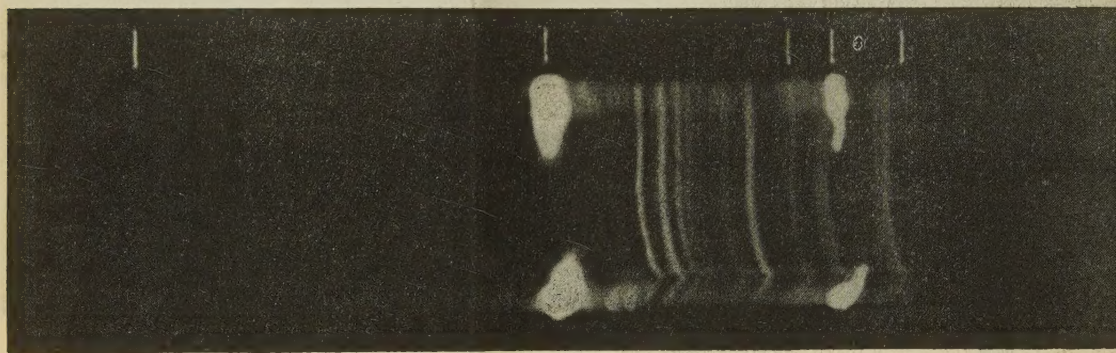


FIG. 3.

L'esame con lo specchio rotante ci fa vedere che mentre ad es. le radiazioni  $\lambda = 5168-83-84$  sono emesse da masse metalliche muoventi verso il mezzo della scintilla anche nella fase in cui la corrente è zero, la 4481 è invece emessa abbondantemente nella prima mezza oscillazione, sempre meno nelle successive, quasi esclusivamente nel tragitto della scarica, in prossimità della fase di massimo e in vicinanza del catodo.

Possiamo dunque fare due categorie delle radiazioni emesse dai vapori metallici; alcune, come la  $\lambda = 3830$ , seguitano ad essere luminose fuori della scintilla, anche quando la corrente è zero, altre invece (come la 4481) si comportano quasi come le righe d'aria, e cioè, salvo che con periodi brevissimi, non restano accese nei minimi della corrente nè fuori della scintilla, e col crescere del periodo spariscono, o almeno si riducono in vicinanza immediata degli elettrodi. La 4481 è la sola riga del magnesio che si possa assegnare a questa categoria, le luci 3330, 3332, 3337, 4352, 4703, 5168, 5173, 5184 si comportano tutte come le 3830; sono però più deboli, e nella negativa si vedono meno per questo.

3) I fatti osservati ci fanno concludere:

La scarica si inizia attraverso all'aria con un fenomeno esplosivo (scin-



tilla pilota) che, come è noto, dà luogo a fenomeni luminosi con emissione di uno spettro di righe.

Se la corrente cresce lentamente (caso dei periodi lunghi e di una notevole autoinduzione nel circuito), allora la quantità di ioni messa in libertà

3330	3829			5168
3332	3832			5173
3337	3838	4352	4481	4730
				5184

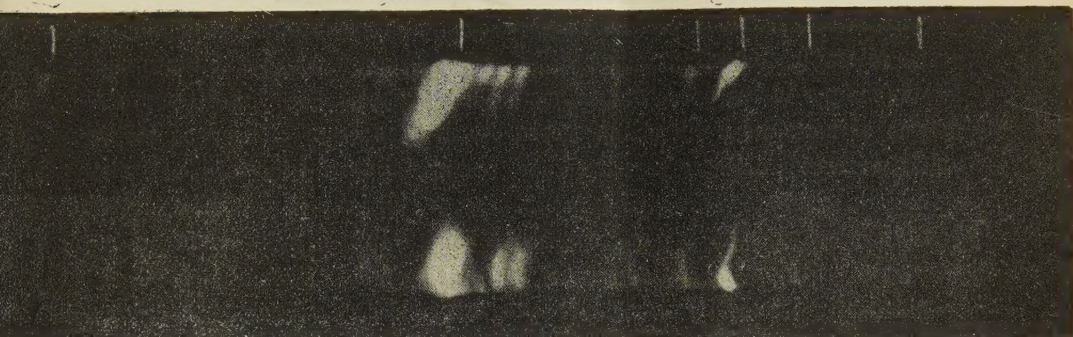
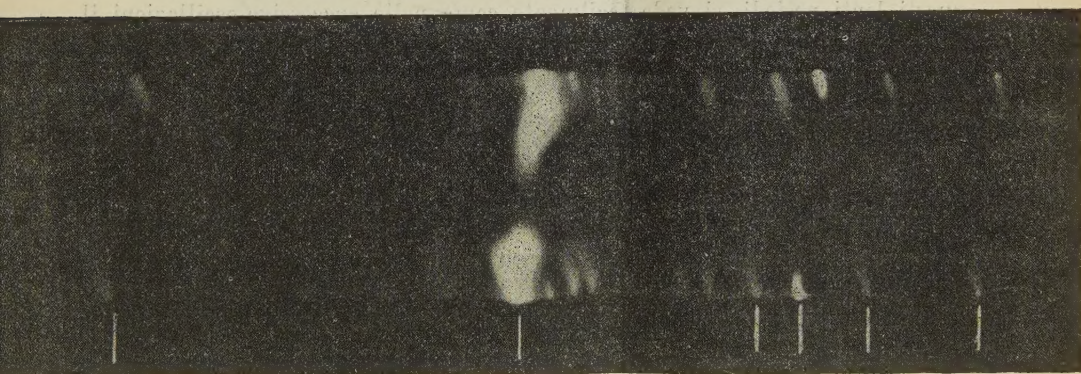


FIG. 4.

da questo primo processo esplosivo è sufficiente per stabilire regolarmente il passaggio della scarica, e l'aria cessa di emettere uno spettro di righe e ne emette uno di bande.



3330	3829	4352	4481	4703	5168
3332	3832				5173
3337	3838				5184

FIG. 5.

Se l'intensità della corrente di scarica cresce invece molto rapidamente (periodi brevi e piccole autoinduzioni in circuito), allora questo processo esplosivo si mantiene per quasi tutta la prima mezza oscillazione, per riprodursi più debolmente nella seconda e talora in maniera sensibile anche nella terza e nella quarta, finchè l'ionizzazione prodotta da queste prime oscilla-



zioni è divenuta sufficiente per continuare la scarica, la quale procede senza che il fenomeno esplosivo si ripeta.

Nelle mezze oscillazioni che seguono la prima, l'eccitazione va continuamente diminuendo, quindi vanno via via associandosi e assottigliandosi le immagini dovute alle righe di alta eccitazione, finchè si raccolgono intorno al catodo e si manifestano solo verso i massimi di scarica, per poi scomparire del tutto. Ciò, ci vien rivelato dallo specchio rotante.

Se la scarica è di periodo lungo e con notevole autoinduzione nel circuito, allora la forte eccitazione si ha in modo ragguardevole soltanto nella pilota (che per la sua breve durata non contiene vapori), e — quasi sempre — intorno al massimo della prima mezza oscillazione; ma diminuisce poi rapidissimamente nelle successive, per restare apprezzabile solo nei massimi della corrente e in vicinanza del catodo. Il vapore metallico allora potrà emettere queste luci di alta eccitazione soltanto nella prima mezza oscillazione (durante la quale non sempre avrà potuto allontanarsi notevolmente dagli elettrodi) e nelle successive in vicinanza del catodo. È così che col crescere dell'autoinduzione le regioni che emettono queste righe, si vanno riducendo sempre più sottili nell'interno della scintilla e sempre più vicine agli elettrodi; mentre poi i vapori nel loro moto, attraversando una molto estesa atmosfera caldissima e ionizzata, seguiranno ad emettere per lungo tempo e abbondantemente luci di più debole eccitazione. L'esame nello specchio rotante conferma pienamente tutto ciò che ora si è detto, e con questi lenti periodi, si vede facilmente come nelle successive oscillazioni il vapore metallico venga riaccesso in vicinanza del catodo per le radiazioni di alta eccitazione con un procedimento analogo a quello delle righe d'aria, e cioè istantaneo nello stabilirsi e istantaneo nello spegnersi.

### Chimica — *Sulle densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di A. MIELI.

In un lavoro precedente <sup>(1)</sup> abbiamo considerato la curva di equilibrio fra soluzioni di acqua e trimetilcarbinolo e la fase solida corrispondente, ed inoltre abbiamo esaminato le densità e le viscosità delle suddette soluzioni. Ci siamo ora proposti di completare con alcune determinazioni di densità il lavoro già fatto da uno di noi sulle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo <sup>(2)</sup>. In questo furono determinate diverse temperature crioscopiche delle suddette soluzioni; i diversi valori ottenuti allora vengono ora qui riportati in un dia-

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. 16, II (1907), pag. 153; Gazzetta Chim., vol. 37, II (1907), pag. 330.

(<sup>2</sup>) Paternò e Ampola, Gazz. Chim., vol. 27, I (1897), pag. 519.



gramma temperatura-composizione (fig. 1). Data la natura delle esperienze allora fatte non possiamo, come già fu rilevato a suo tempo, garantire l'esattezza assoluta delle cifre ottenute che dovevano servire solamente a scopo orientativo; l'andamento delle curve però che ora disegniamo è perfettamente sicuro. Queste curve, come si vede, oltre i due punti estremi, presentano due massimi che dovrebbero corrispondere a due individui chimici, ed inoltre tre minimi corrispondenti a tre eutectici. Era interessante vedere se determina-

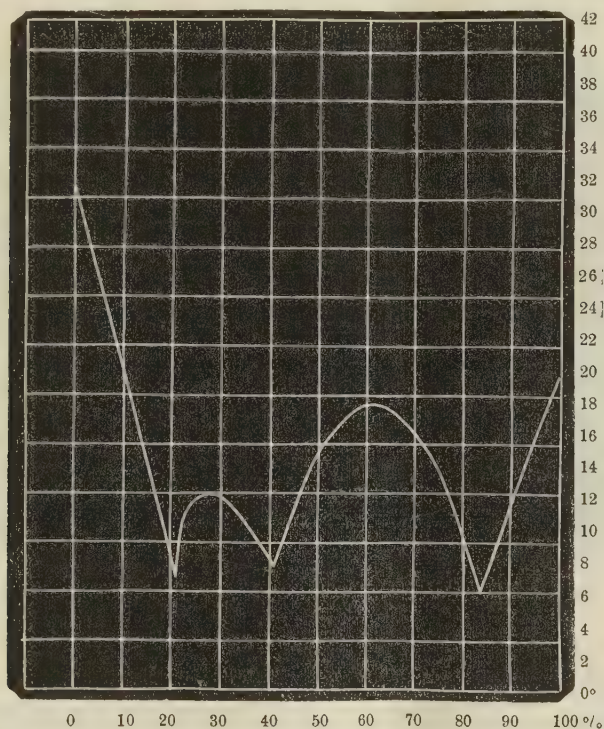


FIG. 1.

zioni di densità potevano in qualche modo far rilevare queste particolarità; nel caso del trimetilcarbinolo ed acqua infatti avevamo potuto riconoscere una certa corrispondenza fra densità e formazione di nuovi composti.

Le misure della densità sono state condotte con lo stesso metodo già descritto nel lavoro precedente. I valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente (tab. I).

TABELLA I.

Trimetilcarbinolo	Fenolo	DENSITÀ	
		a 25°	a 46°
0,00	100,00	—	1,04546
20,37	79,63	1,0032	0,9852
51,75	48,25	0,9105	0,8918
70,77	29,23	0,8571	0,8375
75,13	24,87	0,8442	0,8238
100,00	0,00	0,78248	0,7561

I dati per il trimetilcarbinolo puro sono quelli già trovati nel lavoro precedente, quello per il fenolo a 46° è quello dato dalle tabelle del Landolt-Bornstein.

Se riportiamo i valori della tabella I su un diagramma densità-composizione, otteniamo una curva che si avvicina assai ad una retta che unisce i punti che danno le densità dei due prodotti puri (fig. 2). Nella figura la linea tratteggiata è appunto questa retta; quella continua è la linea che passa per i punti misurati.

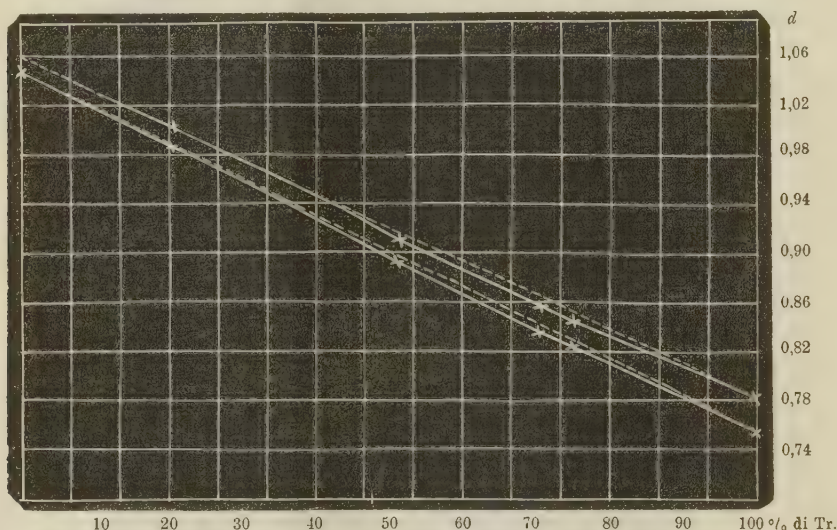


FIG. 2.

Possiamo anche calcolare i valori che si dovrebbero avere per le densità supponendo che l'andamento del fenomeno sia rappresentato da una retta. Abbiamo infatti che per la temperatura di 46° l'equazione di questa retta è

$$0,7561 x + 1,04546 (100 - x) = 100 d$$

dove  $x$  rappresenta la percentuale di trimetilcarbinolo.

Si ha allora:

$$d = 1,04546 - 0,0028936 x$$

Per la temperatura di 25°, non essendo possibile determinare il valore per il fenolo solo, si può prendere come base il punto che corrisponde ad una composizione del 20,37 % di trimetilcarbinolo, e da questa estrapolare il valore per il fenolo solo. Abbiamo così per questo valore ( $y$ ):

$$0,78248 \cdot 20,37 + y \cdot 79,63 = 100,32;$$

donde si ottiene

$$y = 1,0499.$$



Di qui si calcola subito per la retta delle densità a 25° la formola

$$0,78248 x + 1,0499 (100 - x) = 100 d;$$

donde si ricava

$$d = 1,0499 - 0,002674 x.$$

Calcolando con queste due formole i valori per  $d$  e confrontandoli con quelli ottenuti sperimentalmente, otteniamo i risultati riuniti nella tabella II.

TABELLA II.

$x$ Trim. ‰	DENSITÀ					
	a 25°			a 46°		
	calc.	trov.	diff.	calc.	trov.	diff.
0,00	1,0499	—	—	(1,04546)	1,04546	—
20,37	(1,0032)	1,0032	—	0,9865	0,9852	0,0013
51,75	0,9105	0,9105	0,0000	0,8957	0,8918	0,0039
70,77	0,8607	0,8571	0,0036	0,8407	0,8375	0,0032
75,13	0,8490	0,8442	0,0048	0,8279	0,8238	0,0041
100,00	(0,78248)	0,78248	—	(0,7561)	0,7561	—

È da notarsi come le differenze, abbastanza piccole, siano tutte positive, ossia come la densità trovata contrariamente a quello che avviene ordinariamente, sia minore di quella calcolata supponendo la densità stessa funzione lineare della composizione percentuale. Questo fatto del resto si manifesta chiaramente nella figura, nella quale si ha che la curva della densità si trova inferiormente alla retta che unisce i punti estremi.

Il fatto ora citato poteva far supporre che ci si trovasse davanti a soluzioni che formandosi dai loro componenti non subiscono variazioni di volume, o magari anche una dilatazione. Alcuni di questi casi, furono già studiati da uno di noi <sup>(1)</sup> in soluzioni di alcuni liquidi <sup>(2)</sup> per i quali si poteva escludere che si formassero nuovi individui chimici.

Nel nostro caso però si deduce che ciò non si è verificato. Siccome però è interessante avere la misura della contrazione (dilatazione negativa) che subiscono queste soluzioni quando si formano dai loro componenti, riportiamo i dati relativi a questa indagine nella tabella III.

Se il liquido nel formare la soluzione non si fosse dovuto dilatare nè positivamente nè negativamente, si sarebbe dovuto avere la relazione

$$pv = p'v' + p''v'',$$

<sup>(1)</sup> Paternò e Montemartini, Gazz. Chim., vol. 24, II (1894), pag. 179.

<sup>(2)</sup> Benzina con gli alcoli metilico, etilico, isopropilico, isobutilico e caproico e con l'acido acetico.

dove  $p, p', p''$  e  $v, v', v''$  sono rispettivamente le quantità e le densità della soluzione del primo componente (trimetilcarbinolo) e del secondo (fenolo). Nel nostro caso, essendo  $p$  100 ed  $x$  la percentuale del trimetilcarbinolo, abbiamo

$$v = v' x + v'' (100 - x).$$

Di qui, sapendo che la densità è l'inverso della voluminosità, si ha subito per il valore della densità, supposto nullo il cambiamento di volume,

$$d = \frac{d' d''}{d' + x (d'' - d')}.$$

Mettendo i valori opportuni si hanno le seguenti formole per calcolare i valori che dovrebbero avere le soluzioni di trimetilcarbinolo e di fenolo ove si supponga la conservazione del volume:

$$d_{25} = \frac{82,1525}{78,248 + 0,2674 x}$$

$$d_{46} = \frac{79,046}{75,61 + 0,2893 x}.$$

I valori calcolati con queste formole e le differenze delle densità trovate si trovano nella tabella III, nella quale sono anche segnate le dilatazioni, ossia le differenze fra la voluminosità calcolata con l'ipotesi suddetta e quella effettivamente trovata.

TABELLA III.

$x$ Trim. %	DENSITÀ			DILATAZIONE
	calcolata	trovata a 25°	differ.	
0,00	(1,0499)	—	—	—
20,37	0,9816	1,0032	— 0,0216	— 0,0219
51,75	0,8921	0,9105	— 0,0184	— 0,0227
70,77	0,8454	0,8571	— 0,0117	— 0,0162
75,13	0,8354	0,8442	— 0,0088	— 0,0125
100,00	(0,78248)	0,78248	—	—
		a 46°		
0,00	(1,04546)	1,04546	—	—
20,37	0,9698	0,9852	— 0,0154	— 0,0161
51,75	0,8726	0,8918	— 0,0192	— 0,0247
70,77	0,8231	0,8375	— 0,0144	— 0,0207
75,13	0,8120	0,8238	— 0,0118	— 0,0176
100,00	(0,7561)	0,7561	—	—

Da questo lavoro si può dedurre soltanto che, fra la curva di equilibrio delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo e le fasi solide corrispondenti e l'andamento della curva delle densità di queste soluzioni, non vi è alcuna correlazione.



**Chimica.** — *Azione del bromo e dell'ipobromito sodico sopra la metanitroanilina e sopra alcune metanitroaniline alogeno-sostituite.* Nota del Socio G. KÖRNER e del dott. A. CONTARDI.

**Chimica** — *Sopra una trasformazione del dimetilpirrolo.* Nota del Corrispondente A. ANGELI e G. MARCHETTI.

**Mineralogia.** — *Appunti su minerali italiani. I. La baritina di Boccheggiano in provincia di Grosseto.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

**Geologia.** — *Di alcuni carreggiamenti locali recentemente supposti in Italia.* Nota del Socio CARLO DE STEFANI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Matematica.** — *Sur les nouveaux nombres de M. Pascal.* Nota di M. FUJIWARA (à Berlin), presentata dal Corrisp. PASCAL.

Stern <sup>(1)</sup> a traité des nombres eulériens  $E_{2n}$  et des nombres tangentiels  $\beta_{2n+1}$ , qui sont définis par les relations:

$$\sec z = \sum_{n=0}^{\infty} E_{2n} \frac{z^{2n}}{(2n)!},$$

$$\text{tang } z = \sum_{n=0}^{\infty} \beta_{2n+1} \frac{z^{2n+1}}{(2n+1)!},$$

et a trouvé que:

$$E_0 = 1, E_{4n} \equiv 5, E_{4n+2} \equiv 1 \pmod{60}$$

$$\beta_1 = 1, \beta_{4n+1} \equiv 6, \beta_{4n-1} \equiv 2 \pmod{10}$$

et:

$$(I) \quad \left. \begin{aligned} E_{4n} &\equiv 5 + 380(n-1) \\ E_{4n+2} &\equiv 61 + 460(n-1) \end{aligned} \right\} \pmod{1000}.$$

Récemment M. E. Pascal <sup>(2)</sup> a introduit pour la première fois les nombres pseudo-eulériens  $E'_{2n}$  et les nombres pseudo-tangentiels  $\beta'_{2n+1}$ , qui sont

<sup>(1)</sup> Journal de Crelle, t. 79, 88.

<sup>(2)</sup> Rend. Ist. Lombardo, (2), t. XL (1907); Rend. del Circolo Mat. di Palermo, t. XXIII (1907).

définis par :

$$\frac{1}{2 \cosh z} = \sum_{n=0}^{\infty} E'_{2n} \frac{z^{2n}}{(2n)!},$$

$$\frac{\sinh z}{2 - \cosh z} = \sum_{n=0}^{\infty} \beta'_{2n+1} \frac{z^{2n+1}}{(2n+1)!},$$

et a donné les formules suivantes :

$$(II) \quad \left. \begin{aligned} E'_{4n} &\equiv 7, & E'_{4n+2} &\equiv 1 + 20n \\ \beta'_{4n+1} &\equiv 46 \\ \beta'_{4n-1} &\equiv 4 + 10(60n - 1) & (n \text{ impair}) \\ &\equiv 4 + 10(n - 1) & (n \text{ pair}) \end{aligned} \right\} \pmod{100}$$

Je me permets, dans les lignes suivants, de donner quelque autre formule sur les mêmes nombres.

On sait que,  $\frac{d^{2n} \operatorname{cn} z}{dz^{2n}}$  peut s'écrire sous la forme :

$$\operatorname{cn} z (a_0^{(n)} + a_1^{(n)} \operatorname{cn}^2 z + a_2^{(n)} \operatorname{cn}^4 z + \dots + a_n^{(n)} \operatorname{cn}^{2n} z),$$

où  $a_m^{(k)}$  sont indépendants de  $z$ . Par la différentiation deux fois, on a la formule récurrente, en désignant par  $k$  la module de la fonction élliptique en  $z$  :

$$\begin{aligned} a_r^{(n+1)} &= (1 - k^2) (2r + 2) (2r + 3) a_{r+1}^{(n)} + \\ &+ (2k^2 - 1) (2r + 1)^2 a_r^{(n)} - 2r(2r - 1) k^2 a_{r-1}^{(n)} \end{aligned}$$

où  $a_m^{(i)} = 0$  pour  $m < 0$ , où pour  $m > i$ .

De cette formule on obtient immédiatement :

$$a_n^{(n)} = (-1)^n (2n)! k^{2n},$$

et de plus par l'induction successive :

$$a_n^{(n+i)} \equiv 0 \pmod{(2n)! k^{2n}}.$$

Donc, en posant :

$$\operatorname{cn} z = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n} \frac{z^{2n}}{(2n)!},$$

on a :

$$\begin{aligned} A_{2n} = a_0^{(n)} + a_1^{(n)} + \dots + a_n^{(n)} &\equiv a_0^{(n)} + a_1^{(n)} + \dots + a_{\lambda-1}^{(n)} \pmod{(2\lambda)! k^{2\lambda}} \\ &(\lambda \leq n) \end{aligned}$$



Or, dans le cas  $k=1$ , la fonction en  $z$  devient  $\sec(iz)$  et  $A_{2n}$  devient  $(-1)^n E_{2n}$ ; donc si  $b_i^{(n)}$  est la valeur de  $a_i^{(n)}$  pour  $k=1$ , on a :

$$b_r^{(n+1)} = (2r+1)^2 b_r^{(n)} - 2r(2r-1) b_{r-1}^{(n)},$$

et si nous prenons, pour simplicité,  $\lambda=3$ , nous avons :

$$(-1)^n E_{2n} \equiv b_0^{(n)} + b_1^{(n)} + b_2^{(n)} \pmod{6!}.$$

Par conséquence, on a successivement :

$$b_0^{(n)} = 1,$$

$$b_1^{(n)} = -2(1 + 3^2 + 3^4 + \dots + 3^{2(n-1)}),$$

$$b_2^{(n)} = -12(b_1^{(n-1)} + 5^2 \cdot b_1^{(n-2)} + 5^4 \cdot b_1^{(n-3)} + \dots + 5^{2(n-3)} \cdot b_1^{(2)}) + 24 \cdot 5^{2(n-2)},$$

et de plus, au moyen de :

$$3^{2+4k} \equiv 3^2, \quad 3^{4k} \equiv 3^4, \quad 24 \cdot 5^{2k} \equiv 600, \quad 240 \cdot 5^{2k} \equiv 240 \pmod{6!}$$

on aura :

$$\left. \begin{aligned} b_1^{(2m)} &\equiv -2(10 + 9(m-1)) \\ b_1^{(2m+1)} &\equiv -2(1 + 90m) \\ b_2^{(2m)} &\equiv 24 + 120(m-1) \\ b_2^{(2m+1)} &\equiv 120m, \end{aligned} \right\} \pmod{6!}$$

et enfin :

$$(III) \quad \left. \begin{aligned} E_0 &= 1, \\ E_{4n} &\equiv 5 - 60(n-1) \\ E_{4n+2} &\equiv 1 + 60n. \end{aligned} \right\} \pmod{6!}$$

De la relation

$$\begin{aligned} \beta_{2n-1} &= \binom{2n-1}{1} E_{2n-2} - \binom{2n-1}{3} E_{2n-4} + \dots \\ &\quad \dots + (-1)^n \binom{2n-1}{2n-3} E_2 - (-1)^n, \end{aligned}$$

et au moyen des relations:

$$\begin{aligned}\sum_{k=0}^n \binom{4n+1}{4k+1} &= 2^{4n-1} + (-1)^n 2^{2n-1} \\ \sum_{k=1}^n \binom{4n+1}{4k-1} &= 2^{4n-1} - (-1)^n 2^{2n-1} \\ \sum_{k=1}^n k \binom{4n+1}{4k+1} &= (4n+1) (2^{4n-4} + (-1)^n 2^{2n-3}) - (2^{4n-3} + (-1)^n 2^{2n-3}) \\ \sum_{k=1}^n k \binom{4n+1}{4k-1} &= (4n+1) (2^{4n-4} - (-1)^n 2^{2n-3}) + (2^{4n-3} - (-1)^n 2^{2n-3}) \\ \sum_{k=0}^{n-1} \binom{4n-1}{4k+1} &= 2^{4n-3} - (-1)^n 2^{2n-2} \\ \sum_{k=1}^n \binom{4n-1}{4k-1} &= 2^{4n-3} + (-1)^n 2^{2n-2} \\ \sum_{k=1}^{n-1} k \binom{4n-1}{4k+1} &= 2^{4n-6} (4n-1) - (2^{4n-5} - (-1)^n 2^{2n-4}) \\ \sum_{k=1}^n k \binom{4n-1}{4k-1} &= 2^{4n-6} (4n-1) + (2^{4n-5} + (-1)^n 2^{2n-4})\end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}2^{4m} &\equiv 16 + 240(m-1) \\ 2^{4m+1} &\equiv 32 + 480(m-1) \\ 2^{4m+2} &\equiv 64 + 240(m-1) \\ 2^{4m+3} &\equiv 128 + 480(m-1)\end{aligned} \right\} \pmod{6!}$$

on peut trouver les résultats suivants:

$$(IV) \quad \left. \begin{aligned}\beta_1 &= 1, \\ \beta_{4n+1} &\equiv 16 \\ \beta_{4n-1} &\equiv 272\end{aligned} \right\} \pmod{6!}$$

Ces résultats peuvent être obtenus aussi de la relation:

$$\frac{d^{2n+1} sn z}{dz^{2n+1}} = cn z dn z (c_0^{(n)} + c_1^{(n)} cn^2 z + c_2^{(n)} cn^4 z + \dots + c_n^{(n)} cn^{2n} z)$$

et de  $sn z = -i \operatorname{tang}(iz)$  pour  $k=1$ .

De même point de vue, nous pouvons, par les relations:

$$\begin{aligned}E'_{2n} &= \binom{2n}{2} E'_{2n-2} + \binom{2n}{4} E'_{2n-4} + \dots + \binom{2n}{2n-4} E'_2 + 1, \\ \beta'_{2n-1} &= \binom{2n-1}{1} E'_{2n-2} + \binom{2n-1}{3} E'_{2n-4} + \dots + \binom{2n-1}{2n-3} E'_2 + 1,\end{aligned}$$



deduire:

$$(V) \quad \left. \begin{aligned} E'_0 &= E'_2 = 1, E'_{4n} \equiv 7 + 300(n-1) \\ E'_{4n+2} &\equiv 121 + 300(n-1) \\ \beta'_1 &= 1, \beta'_3 = 4, \beta'_{4n+1} \equiv 46 + 120(n-1) \\ \beta'_{4n-1} &\equiv 34 + 120(n+1) \end{aligned} \right\} \pmod{6!}$$

Joignant les formules (I) et (III), on a

$$(VI) \quad \left. \begin{aligned} E_{4n+2} &\equiv 3601 + 14460n \\ E_{4n} &\equiv 16625 + 1380n \end{aligned} \right\} \pmod{18000}$$

et de (II) et (V):

$$(VII) \quad \left. \begin{aligned} E'_{4n} &\equiv 7 + 300(n-1) \\ E'_{4n+2} &\equiv 121 + 1020(n-1) \\ \beta'_{4n+1} &\equiv 46 + 3000(n-1) \\ \beta'_{4n-1} &\equiv 34 + 1560(n+1) \end{aligned} \right\} \pmod{3600}.$$

**Astronomia.** — *Il pianeta (472) Roma.* Nota di GIOVANNI ZAPPA, presentata dal Socio ELIA MILLOSEVICH.

Il pianeta 1901 GP, poi (472) Roma, fu scoperto a Koenigstuhl dal dottor Carnera l'11 luglio 1901 mediante la fotografia; apparve allora di 11.8 e fra 11.6 e 12.0 si mantenne nei cinquantatré giorni di osservazione: venne subito seguito a Bordeaux, ad Arcetri e più lungamente a Roma, con un totale di ventiquattro posizioni.

Sulle tre osservazioni di Roma del 18 luglio, del 25 luglio e del 9 Agosto basò un'orbita il Dr. H. Paetsch giungendo ai seguenti elementi:

$$\Omega = 127^\circ \quad 4' \quad 30''.2$$

$$\iota = 15^\circ \quad 37' \quad 46''.1$$

$$\omega = 288^\circ \quad 20' \quad 40''.3$$

$$\varphi = 5^\circ \quad 54' \quad 20''.5$$

$$\mu = 871'' \quad 928$$

$$M = 255^\circ \quad 42' \quad 27''.4$$

Epoca 1901 Agosto 9.5 T. M. Berlino

Equinozio 1901.0

Da essi, tenuto conto delle perturbazioni dalla prima alla seconda opposizione, P. Neugebauer, allora a Breslavia, dedusse un'effemeride (vedi Veröff, Rechen-Institut N. 18), però solo in terza opposizione nel 1904 il pianeta

potè esser rifotografato (due posizioni di Koenigstuhl). Infine in quinta opposizione, per la quale dagli stessi elementi, con la stessa osculazione al 1902, un'effemeride era stata data in Veröff. Rechen-Institut N. 30, fu ancora fotografato e osservato poi visualmente per quattro sere a Roma.

Tutte le posizioni già corrette di aberrazione e parallasse, tranne le fotografiche di prima e quinta opposizione, sono date nel quadro che segue; mentre per la discussione delle stelle come per ogni altro particolare di ciò che si dirà in seguito, si manda il lettore al prossimo volume delle Memorie del R. Osservatorio al Collegio Romano, quinto della terza serie.

DATA	Tempo medio di Roma CR	Ascensione retta	Declinazione	Equin.	OSSERVATORE
1901 luglio 18	11 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup> 49 <sup>s</sup>	19 <sup>h</sup> 46 <sup>m</sup> 41 <sup>s</sup> 82	— 15°58'2".4	1900,0	Roma-Millosevich
" 18	11 14 58	19 46 41.64	— 15 58 2.9		Besançon-Chofar.
" 19	12 16 18	19 45 43.45	— 16 6 38.8		Id.
" 20	11 59 42	19 44 48.21	— 16 14 41.6		Arcetri-A. Abetti
" 20	12 22 5	19 44 47.31	— 16 50 49.0		Besançon-Chofar.
" 21	10 13 39	19 43 56.39	— 16 22 20.8		Arcetri-A. Abetti
" 22	10 25 35	19 43 0.26	— 16 30 41.0		Id.
" 22	10 39 33	19 43 59.29	— 16 30 47.0		Roma-Millosevich
" 24	10 56 36	19 41 7.73	— 16 47 25.9		Arcetri-A. Abetti
" 25	10 29 6	19 40 13.57	— 16 55 35.4		Roma-Millosevich
" 25	10 20 38	19 40 9.37	— 16 56 14.3		Arcetri-A. Abetti
agosto 4	10 25 4	19 31 32.17	— 18 17 57.0		Id.
" 5	10 15 10	19 30 44.52	— 18 25 59.3		Id.
" 5	9 52 45	19 30 44.98	— 18 25 50.2		Roma-Millosevich
" 6	10 2 10	19 29 57.98	— 18 33 53.0		Arcetri-A. Abetti
" 7	10 44 10	19 29 10.49	— 18 42 6.0		Id.
" 8	9 4 3	19 28 28.96	— 18 49 21.1		Id.
" 8	9 4 3	19 28 28.87	— 18 48 18.6		Id.
" 9	9 3 29	19 27 45.37	— 18 57 11.3		Id.
" 9	10 16 35	19 27 42.62	— 18 57 44.6		Roma-Millosevich
" 10	8 59 21	19 27 2.39	— 19 5 0.1		Arcetri-A. Abetti
" 14	12 37 32	19 24 19.85	— 19 36 32.9		Roma-Millosevich
sett. 2	9 3 34	19 17 31.52	— 21 39 46.1		Id.
" 9	8 19 6	19 17 31.37	— 22 17 37.1	1900,0	Id.
1904 aprile 12	13 3 49	13 15 15.74	+ 16 58 32.7	1904,0	Koen.-Lohnert
" 15	9 48 2	13 12 51.73	+ 17 12 40.1	1904,0	Id.
1906 dic. 26	9 40 29	3 42 23.53	— 1 45 44.2	1906,0	Roma-Millosevich
" 30	6 42 32	3 40 58.14	— 1 7 51.5	1906,0	Roma-Zappa
1907 gennaio 6	10 1 11	3 39 35.66	+ 0 7 46.6	1907,0	Id.
" 9	11 48 45	3 39 27.66	+ 0 42 4.2	1907,0	Id.



In questa condizione di cose mi assunsi, d'accordo col dottor Paetsch, lo studio del pianeta, per il suo nome Roma.

Il forte scarto presentato in quinta opposizione dall'orbita già calcolata ( $-7^m$ ;  $-0^{\circ}, 8$ ), per quanto si voglia aumentato dalle perturbazioni di tre opposizioni trascurate, mi fece subito rinunciare all'idea di calcolare con detta orbita le perturbazioni di II in V opposizione e di passare poi a una correzione di essa; mentre d'altra parte l'intervallo maggiore che mi offrivano le osservazioni del 1901 m'indusse a calcolare un'altra orbita di prima opposizione che più da vicino rappresentasse il muoversi del pianeta. Fatta così un'effemeride con gli elementi del dottor Paetsch, determinai le differenze O-C delle posizioni ed ebbi i risultati che seguono:

OSSERVAZIONI			$\cos \delta \Delta \alpha$	$\Delta \delta$	OSSERVAZIONI			$\cos \delta \Delta \alpha$	$\Delta \delta$
luglio 18	Roma	11 <sup>h</sup>	$-0,09$	$+2,3''$	agosto 4	Arcetri	10 <sup>h</sup>	$+0,30$	$+2,1$
" 18	Besançon	11	$-0,11$	$+3,3$	" 5	Arcetri	10	$+0,30$	$-2,4$
" 19	Besançon	12	$0,00$	$-2,2$	" 5	Roma	10	$+0,04$	$-0,8$
" 20	Arcetri	12	$+0,07$	$+1,3$	" 6	Arcetri	10	$+0,35$	$+4,0$
" 20	Besançon	12	$+0,04$	$+1,6$	" 7	Arcetri	11	$+0,15$	$-0,6$
" 21	Arcetri	10	$+0,06$	$-0,2$	" 8	Arcetri	9	$+0,32$	$+10,6$
" 22	Arcetri	10	$+0,22$	$-0,8$	" 9	Arcetri	9	$+0,50$	$+10,0$
" 22	Roma	11	$-0,19$	$-1,9$	" 9	Roma	10	$-0,03$	$+0,6$
" 24	Arcetri	11	$-0,06$	$-0,2$	" 10	Arcetri	9	$+0,00$	$+7,2$
" 25	Roma	11	$-0,14$	$-0,7$	" 14	Roma	13	$+0,42$	$+8,2$
" 25	Arcetri	12	$-0,09$	$-0,9$					
Settembre 2			Roma 9 <sup>h</sup>	$-2,19$	$+32,1$				
" 9			Roma 8	$-4,91$	$+51,0$				

Dal gruppo delle osservazioni di luglio deriva un O-C normale

$$\text{luglio } 21.5 \quad \Delta \alpha = -0^{\circ}.03$$

$$\Delta \delta = +0''.2$$

un altro da quello di agosto

$$\text{agosto } 8.5 \quad \Delta \alpha = +0^{\circ}.24$$

$$\Delta \delta = +4''.2$$

mentre gli scarti delle osservazioni del settembre lasciano perplessi anche sull'identità dell'astro. Esaminati i libri d'osservazione e tenuto conto dell'intervallo delle altre due osservazioni dal quale conveniva non discostarsi

eccessivamente, fu deciso di prendere l'osservazione del 2 settembre e allora coi tre luoghi al 1900.0:

1901 luglio 21.5	T. M. B	$\alpha = 19^h 43^m 52^s.31$	$\delta = -16^\circ 22' 55''.7$
agosto 8.5		$\alpha = 19 \ 28 \ 23.52$	$\delta = -18^\circ 50' 22''.8$
settembre 2.5		$\alpha = 19 \ 17 \ 30.85$	$\delta = -21^\circ 40' 26''.4$

si giunse all'orbita seguente:

$$\Omega = 126^\circ 24' 12''.3$$

$$i = 15^\circ 53' 36''.9$$

$$\pi = 62^\circ 44' 44''.4$$

$$\varphi = 5^\circ 28' 42''.9$$

$$\mu = 874''.6744$$

$$M = 252^\circ 40' 47''.3$$

Epoca: 1901.0 Settembre 2.5 Berlino

Equinozio: 1900.0

Il metodo usato fu quello di Gauss-Encke con formole in parte di Encke e in parte di Bauschinger e altre da esse derivanti.

Avuta con la rappresentazione del 9 la conferma che veramente Roma era l'astro osservato nelle due osservazioni del settembre ( $\cos \delta \Delta \alpha = -0^s.7$ ;  $\Delta \delta = -13''$ ) fu rappresentato un luogo del 1904 e uno del 1906 coi risultati

$$1904 \quad \Delta \alpha \cos \delta = +2^m, 0 \quad \Delta \delta = -14'$$

$$1906 \quad \Delta \alpha \cos \delta = +3^m, 4 \quad \Delta \delta = -8'$$

Poichè d'altra parte le posizioni di Giove e del pianeta predicavano perturbazioni che avrebbero diminuito tale O-C, parve che l'orbita ottenuta potesse esser presa a base per il calcolo delle perturbazioni e venir successivamente corretta col metodo della variazione delle distanze.

Così con il metodo delle perturbazioni speciali sugli elementi seguendo con poche modificazioni le formole d'Oppolzer, ma tenendo costanti gli elementi nell'intervallo dall'una all'altra opposizione, si giunse ai risultati che seguono.

72

	$\int \Delta \Omega$	$\int \Delta i$	$\int \Delta \pi$	$\int \Delta \varphi$	$\int \Delta \mu$	$\int \Delta M$
I . . II opposiz.	+ 8'',56	+ 8'',73	+ 24' 37'',92	+ 0' 14'',53	+ 0,69433	- 19' 27'',22
II . . III opposiz.	- 14,73	- 7,97	+ 6 31,55	+ 1 7,36	- 0,39612	- 9 54,41
III . . IV opposiz.	- 54,60	+ 7,77	+ 7 57,75	+ 1 12,55	+ 0,43587	- 7 53,86
IV . . V opposiz.	- 15,29	+ 5,19	+ 4 57,69	+ 1 14,21	- 0,12043	- 3 3,85



h

	$\int \Delta \Omega$	$\int \Delta i'$	$\int \Delta \pi$	$\int \Delta \varphi$	$\int \Delta \mu$	$\int \Delta M$
I . . II opposiz.	+ 0,15	+ 0,23	+ 37,28	+ 0,97	+ 0,01332	- 29,83
II . . III opposiz.	- 0,08	- 0,04	- 21,93	+ 2,85	+ 0,00430	+ 16,53
III . . IV opposiz.	+ 0,20	- 0,14	- 35,92	- 1,74	- 0,01094	+ 39,51
IV . . V opposiz.	- 1,48	- 0,57	+ 7,36	- 6,14	+ 0,01451	- 14,10

E con queste perturbazioni si ebbero i due sistemi di elementi osculanti in III e V opposizione:

$$\Omega = 126^{\circ} 54' 6''.2$$

$$i = 15 53 37.9$$

$$\pi = 63 16 9.3$$

$$\varphi = 5 30 8.6$$

$$\mu = 874''.9902$$

$$M = 123 56 53.8$$

$$\Omega = 127^{\circ} 1' 5''.5$$

$$i = 15 53 46.9$$

$$\pi = 63 36 59.2$$

$$\varphi = 5 32 27.5$$

$$\mu = 875''.3092$$

$$M = 357 9 36.0$$

Oscul. ed Epoca 1904 Apr. 13.0 Berl.

Oscul. ed Epoca 1906 Nov. 29.0 Berl.

Equinozio 1900.0

Equinozio 1910.0

Con essi furono calcolati rispettivamente i due luoghi del 1904 e i quattro del 1906 e 1907, dopo aver ottenuto con un calcolo approssimato le distanze necessarie per corregger di parallasse e del tempo di luce; e ne risultarono gli scarti seguenti:

$$1904 \text{ aprile } 12 \text{ } 13^h \cos \delta \Delta \alpha = + 56^s.85 \quad \Delta \delta = - 9' 36''.4$$

$$\text{aprile } 14 \text{ } 10^h \cos \delta \Delta \alpha = + 58^s.72 \quad \Delta \delta = - 9' 19''.0$$

Equinozio 1904.0

$$1906 \text{ dicembre } 26 \text{ } 10^h \cos \delta \Delta \alpha = + 2^m 45^s.55 \quad \Delta \delta = + 14' 41''.4$$

$$\text{dicembre } 30 \text{ } 7^h \cos \delta \Delta \alpha = + 2^m 41^s.16 \quad \Delta \delta = + 14' 25''.2$$

Equinozio 1906.0

$$1907 \text{ gennaio } 6 \text{ } 10^h \Delta \alpha \cos \delta = + 2^m 33^s.57 \quad \Delta \delta = + 14' 1''.4$$

$$\text{gennaio } 9 \text{ } 12^h \Delta \alpha \cos \delta = + 2^m 30^s.69 \quad \Delta \delta = + 13' 52''.6$$

Equinozio 1907.0

Per il 1904 fu preso il valore intermedio al medio de' tempi; per il 1906-1907 fu determinato col metodo dei minimi quadrati, saggiando i termini dipendenti anche dal quadrato del tempo, l'O-C più probabile e così si ebbero per l'equinozio 1910.0 le correzioni

$$1904 \text{ aprile } 14.0 \Delta \alpha = + 59^s.24 \quad \Delta \delta = - 9' 27''.5$$

$$1907 \text{ gennaio } 1.0 \Delta \alpha = + 2^m 40^s.38 \quad \Delta \delta = + 14' 21''.8$$

mentre l'orbita al 1901 riconfrontata con le osservazioni ha dato come luogo normale

$$1901 \text{ luglio } 26.0 \quad \Delta\alpha = 0^s.00 \quad \Delta\delta = +0''.4$$

nel quale furono considerate le osservazioni da luglio 18 ad agosto 14, e furono escluse le due non bene concordanti del settembre.

Benchè gli scarti fossero piuttosto grandi, e il luogo del 1904 fosse incerto, fu deciso di correggere in base a dette tre opposizioni l'orbita di partenza e fu scelto il metodo della variazione delle distanze, perchè esso solo, essendo soltanto tre i luoghi, poteva lasciare dei residui; e certamente essi dovevano esser diversi da zero per l'incertezza delle perturbazioni calcolate con elementi mediocri, del luogo di mezzo derivante da due posizioni fotografiche all'orlo della lastra e poco concordanti, e per la grandezza di alcuni O-C forse mal tolleranti della forma lineare delle equazioni differenziali. Per il metodo delle variazioni delle distanze fu preferita la via empirica all'altra da poco mostrata dal Bauschinger, perchè certamente più adatta per il lungo intervallo di tempo, che avrebbe reso poco convergenti le serie e perchè in certa maniera il metodo empirico comprende e congloba più che le variazioni prime.

Come orbita ellittica da correggere fu scelta quella osculante in quinta opposizione perchè l'ultima opposizione potesse esser rappresentata nel miglior modo possibile: e per la stessa ragione fu deciso, per detta opposizione, di portare l'osculazione bene in coincidenza con l'osservazione.

Si ebbero pertanto le sei coordinate fondamentali al 1910:

$$\begin{array}{llll} 1901 \text{ luglio } 26.0 & \alpha = 19^h 39^m 51^s.59 & \delta = -16^\circ 58' 48''.3 \\ 1904 \text{ aprile } 14.0 & \alpha = 13^h 14^m 50^s.90 & \delta = +17^\circ 2' 27''.8 \\ 1907 \text{ gennaio } 1.0 & \alpha = 3^h 40^m 42^s.38 & \delta = -0^\circ 49' 30''.9 \end{array}$$

Inoltre l'orbita di partenza assegnava come distanze per i luoghi estremi

$$\log q_1 = 0.221923 \quad \log q_3 = 0.190190.$$

Ammesso però che fosse in prima approssimazione

$$dq = K d\alpha \quad dq = h d\delta$$

e calcolati empiricamente K e h si ebbe

$$dq_3 = -1804 \quad dq_3 = -2196$$

per cui fu deciso di calcolare le tre orbite con le distanze

$$\begin{array}{lll} 1^a \text{ orb.} & q_1 = 0.221700 & q_3 = 0.189000 \\ 2^a \text{ orb.} & q_1 = 0.222000 & q_3 = 0.189000 \\ 3^a \text{ orb.} & q_1 = 0.221700 & q_3 = 0.188000 \end{array}$$



e si ebbe

$$\begin{aligned}\alpha_1 - \alpha_3 &= -38^s.73 & \delta_1 - \delta_3 &= +6'58''.1 \\ \alpha_1 - \alpha_2 &= -26^s.15 & \delta_1 - \delta_2 &= -6''.3 \\ \text{O-C } (\alpha) &= +23^s.26 & \text{O-C } (\delta) &= -8'45''.2\end{aligned}$$

donde le equazioni

$$\begin{aligned}[9.52316] &= [9.87477]x - [9.74445]y \\ -[9.72032] &= [8.10037]x - [9.62128]y\end{aligned}$$

nelle quali

$$x = 10^{-3} d\rho_1 \quad y = 10^{-3} d\rho_3$$

e per le quali

$$\begin{aligned}d\rho_1 &= -475 \\ d\rho_3 &= -1242\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\rho_1 &= 0.221225 \\ \rho_3 &= 0.187758\end{aligned}$$

Con queste distanze venne calcolata l'orbita per ora definitiva e si ebbero gli elementi:

$$\begin{aligned}\Omega &= 127^\circ 2' 29''.5 \\ i &= 15^\circ 51' 26''.3 \\ \pi &= 62^\circ 41' 23''.7 \\ \varphi &= 5^\circ 35' 43''.5 \\ \mu &= 875.4049 \\ M &= 6^\circ 20' 49''.1\end{aligned}$$

Epoca 1907 gennaio 1.0 T. M. Roma C. R.

Osculazione al 1906 Novembre 29.0

Equinozio 1910.0

Con tali elementi vennero ricalcolati i luoghi di base osculanti al 1907 e si ebbe

$$\begin{aligned}(\text{O-C}) \quad \cos \delta \Delta\alpha &= +0^s.05 & \Delta\delta &= +0''.1 & \text{per il I} \\ \cos \delta \Delta\alpha &= -0^s.08 & \Delta\delta &= -0''.2 & \text{per il III}\end{aligned}$$

e gli stessi osculanti alle loro epoche

$$\begin{aligned}(\text{O-C}) \quad \cos \delta \Delta\alpha &= +0^s.02 & \Delta\delta &= +0''.9 & \text{per il I} \\ \cos \delta \Delta\alpha &= -0^s.08 & \Delta\delta &= -0''.2 & \text{per il III}\end{aligned}$$

d'altro canto il luogo di mezzo diede

$$\begin{aligned}(\text{O-C}) \quad \cos \delta \Delta\alpha &= -0^s.62 \\ \Delta\delta &= -2''.8\end{aligned}$$

per cui apparve ben condotto il calcolo e sufficiente l'approssimazione raggiunta rispetto alle incertezze inevitabili del caso presente.

Con gli elementi così ottenuti vennero calcolate le perturbazioni dalla V alla VI opposizione, coi risultati che seguono:

$\zeta$		$\eta$
— 30".09	$\int \Delta \Omega$	— 0".56
+ 19".42	$\int \Delta i$	— 0".40
— 29' 36".12	$\int \Delta \pi$	+ 27".01
— 1' 53".1	$\int \Delta \varphi$	+ 2".53
+ 0".3489	$\int \Delta \mu$	— 0".0179
+ 25' 18".90	$\int \Delta M$	— 33".17

e quindi gli elementi osculanti in VI opposizione

$$\Omega = 127^\circ 1' 58''.8$$

$$i = 15^\circ 51' 45''.3$$

$$\pi = 62^\circ 13' 14''.6$$

$$\varphi = 5^\circ 37' 39''.1$$

$$\mu = 875.7359$$

$$M = 115^\circ 27' 20''.8$$

Epoca ed Osculazione 1908 Marzo 23.0 T. M. Roma CR

Equinozio 1910.0

Gli elementi dello splendore desunti separatamente dalle opposizioni I e V furono coincidenti con

$$g = 8.47$$

$$m_0 = 11.4$$

e diedero per questa opposizione

$$m = 11.8.$$

Un'effemeride per la VI opposizione fu calcolata dal 28 febbraio al 30 aprile di giorno in giorno con le due lacune imposte dalla luna. (Vedi Astronom. Nachricht. n. 4239). E la prima sera l'astro venne osservato al Collegio Romano e si ottenne come scarto

$$(O-C) \cos \delta \Delta \alpha = -0^s.10$$

$$\Delta \delta = -1''.5$$

risultato veramente insperato.

*Meteorologia matematica. — Contributo alla spiegazione degli aloni: La deviazione minima con riflessioni interne nei cristalli.* Nota di GIOVANNI ZAPPA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



**Astronomia.** — *Orbita ellittica di (521) Brixia in base alle prime 4 opposizioni.* Nota di EMILIO BIANCHI, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica-matematica.** — *Sull'isteresi magnetica.* Nota di U. CI-SOTTI, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Nello studio di alcuni fenomeni naturali, la legge della proporzionalità tra causa ed effetto (legge di Hooke pei fenomeni elastici) risponde abbastanza bene alle circostanze di fatto in prima approssimazione, se ci si limita cioè a considerare soltanto l'aspetto preponderante del fenomeno.

Non è così per ciò che riguarda la magnetizzazione del ferro e degli altri metalli in generale.

Si sa che il magnetismo indotto in un corpo *perfettamente dolce* dovrebbe essere proporzionale alla forza magnetizzante.

Parrebbe quindi che i corpi *più dolci* non dovessero scostarsi di molto da tale legge. Invece i fenomeni d'isteresi mettono quotidianamente in evidenza, che essa non è ammissibile neppure in un campo piccolo di approssimazione <sup>(1)</sup>.

Vi è adunque una legge più complessa che presiede al fenomeno di magnetizzazione dei corpi.

Quale?

L'idea che si presenta più spontanea (e certamente la più generale) è di ritenere che lo stato attuale di magnetizzazione del corpo, non solo dipenda dal valore raggiunto dalla corrispondente forza magnetizzante, ma sia funzione addirittura di tutti gli stati antecedenti.

L'intuizione fisica ci induce poi ovviamente ad ammettere, che l'influenza degli stati antecedenti si rende tanto meno sensibile quanto più sono lontani dall'attuale.

Ma la questione posta sotto questo punto di vista si presenta di una arbitrarietà assai grande, e senza introdurre delle ipotesi particolari, difficilmente si arriva a qualche risultato concreto.

<sup>(1)</sup> Veramente secondo Lord Rayleigh non vi è isteresi quando la forza magnetizzante è compresa tra 0,00004 e 0,04 in unità C. G. S. [Cfr. Phil. Mag., 5<sup>a</sup> serie, t. XXIII; 1887, pag. 225]. Basterà però notare che nelle applicazioni la forza agente è sempre superiore a 0,04.

Nel presente lavoro, appoggiandomi appunto a ipotesi particolari, plausibili almeno in prima approssimazione, mi sono proposto di pervenire a qualche risultato di facile controllo sperimentale.

I due elementi (causa ed effetto) che definiscono uno stato del corpo (forza magnetizzante e magnetismo indotto nei fenomeni di magnetizzazione), dipendono, in generale con legge diversa, dal tempo.

Immaginiamo ora che il modo con cui avviene la successione degli stati abbia raggiunto un carattere periodico di stabilità (stato di regime). In tali condizioni, tanto la causa quanto l'effetto dipendono periodicamente (e con egual periodo) dal tempo. Si può ritenere allora che l'elemento tempo non influisca direttamente a definire uno stato del corpo, ma che questo risulti completamente individuato dal valore o della sola causa o del solo effetto. In particolare la conoscenza dei limiti di variabilità dell'uno, caratterizza la successione dei valori dell'altro, talchè in un piano rappresentativo, rimane univocamente determinata una curva chiusa che corrisponde agli stati periodicamente assunti dal fenomeno, cioè, come si suol dire, *un ciclo d'isteresi* <sup>(1)</sup>.

In tal modo si viene a definire un sistema doppiamente infinito di cicli (caratterizzati dai limiti di variabilità di uno degli elementi, causa od effetto); semplicemente infinito se si tratta di cicli simmetrici.

Limitando il mio studio ai cicli simmetrici introduco due ipotesi.

La prima è del *Duhem* <sup>(2)</sup>.

Essa fa dipendere lo studio dei cicli da un'equazione differenziale di primo ordine, suscettibile di due determinazioni distinte. Le due curve integrali passanti per un punto generico costituiscono complessivamente i cicli. In questa equazione differenziale compare una funzione dagli elementi che definiscono un generico stato; funzione che il *Duhem* lascia indeterminata.

La seconda ipotesi mira a togliere questa indeterminatezza.

Viene in essa ammesso che nella variazione degli stati preponderi l'influenza di uno degli elementi (effetto) sull'altro (causa). Nei fenomeni di magnetizzazione infatti basta una piccola variazione della forza magnetizzante, per avere una notevole variazione del magnetismo indotto.

Con queste ipotesi mi propongo di determinare tutti gli elementi del sistema di cicli simmetrici di un corpo, mediante la curva

$$F = \Psi(r),$$

nella quale  $F = \text{forza coercitiva}$  e  $r = \text{magnetismo residuo}$ , (vedi figura)

(1) Vedi Warburg, *L'hystérésis*. [Rapports présentés au Congrès international de Physique. Paris 1900, t. II], pag. 512.

(2) *Sur les déformations permanentes et l'hystérésis*. [Mémoires de l'Académie royale de la Belgique, tome LIV, pag. 52-53].

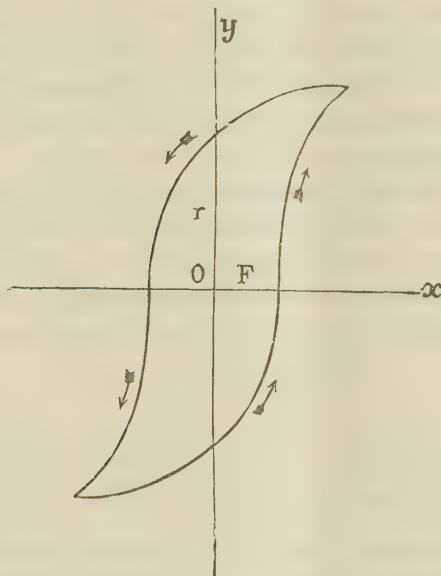
Tale curva, per ciascun corpo, si determina sperimentalmente. Si può però, con sufficiente approssimazione, assimilarla ad un'iperbole di equazione

$$F = \frac{br}{a + r};$$

dimodochè basta per ogni corpo valutare le due costanti  $a, b$ .

Siamo allora, in particolare, in grado di costruire tutti i cicli simmetrici corrispondenti ai valori della forza coercitiva, tali che (cfr. § 4)

$$\frac{1}{3} b \leq F \leq \frac{1}{2} b.$$



Insomma si può dire che le proprietà magnetiche del corpo sono definite dalle due costanti  $a, b$ .

In una prossima Nota mi propongo di applicare i risultati generali cui sono pervenuto in questa ricerca ad alcuni esempi.

#### 1. *Ipotesi fondamentale. — Cicli simmetrici.*

Chiamo  $x$  la forza magnetizzante e  $y$  il magnetismo indotto.

Poniamo

$$(1) \quad dx = k dy + f(x, y) |dy|,$$

dove  $k$  è una costante, e  $f(x, y)$  una funzione, a priori arbitraria, degli argomenti  $x$  e  $y$ . Se il corpo fosse *perfettamente dolce* dovrebbe essere  $f = 0$ . In tal caso la (1) rappresenta, nel piano delle variabili  $x, y$ , un sistema di rette. Se si ammette invece che la  $f(x, y)$  non sia identicamente nulla, la (1) mette già in evidenza i caratteri qualitativi dell'isteresi.



Infatti dalla (1), notando che se  $dy$  è *positivo* si ha  $|dy| = dy$ ; mentre se  $dy$  è *negativo* si ha  $|dy| = -dy$ , si deducono le due relazioni differenziali

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dy} = k + f(x, y), \\ \frac{dx}{dy} = k - f(x, y). \end{cases}$$

Ora ciascuna di queste equazioni definisce nel piano  $(xy)$  (o più precisamente in un campo convenientemente limitato) una congruenza di linee. Per ogni punto passa perciò una sola linea della congruenza rappresentata dalla prima delle (2) (*linea ascendente*), ed una sola linea della congruenza rappresentata dalla seconda delle (2) (*linea discendente*). La (1) può adunque rappresentare un sistema semplicemente infinito di fenomeni d'isteresi, caratterizzato dalla speciale scelta della funzione  $f(x, y)$ .

Supporremo che ogni linea ascendente e la corrispondente linea discendente determinino un *ciclo*, simmetrico rispetto all'origine delle coordinate. Manifestamente se  $x, y$  sono le coordinate di un punto della curva ascendente, cioè rendono soddisfatta la prima delle (2), la seconda dovrà essere soddisfatta dalle coordinate  $-x, -y$ , per il che è necessario e basta che

$$(3) \quad f(x, y) = -f(-x, -y).$$

## 2. Seconda ipotesi. — Relazione tra la forza coercitiva ed il magnetismo residuo. — Curva dei vertici.

Abbiamo già accennato che, nei casi concreti, i valori della  $y$  sono molto superiori a quelli della  $x$ . In tali condizioni l'ipotesi che si presenta più ovvia sarebbe di trascurare addirittura la  $x$  di fronte ad  $y$ , di ritenere cioè la  $f$  funzione della sola  $y$ .

Ma si riconosce facilmente che questa via è troppo grossolana, e non rappresenta in modo soddisfacente le circostanze di fatto. Conviene dunque passare ad una approssimazione ulteriore e tener conto anche del termine lineare in  $x$ , ponendo  $f(x, y) = Ax + B$ , con  $A$  e  $B$  funzioni della sola  $y$ . Dacchè la  $f$  deve annullarsi per  $x = y = 0$ , è  $B(0) = 0$ . di qua siamo tratti a presumere che (almeno in prima approssimazione) si possa ritenere  $B$  identicamente nullo.

Ciò posto, sia

$$(4) \quad f(x, y) = x \cdot \varphi',$$

designando  $\varphi'$  una funzione di  $y$ , a priori indeterminata, e che potremo riguardare come la derivata di una funzione  $\varphi$ . È facile verificare che la (4) soddisfa alla condizione (3), purchè soltanto sia  $\varphi'$  funzione *pari*. Potremo così ritenere  $\varphi$  funzione *dispari*.

Le (2), per la (4), divengono

$$(2') \quad \begin{cases} \frac{dx}{dy} = k + x \cdot \varphi', \\ \frac{dx}{dy} = k - x \cdot \varphi'. \end{cases}$$

Dalla prima di queste, che può anche essere scritta

$$\frac{dx}{dy} - x \cdot \varphi' = k,$$

moltiplicando ambo i membri per  $e^{-\varphi}$ , si ricava

$$\frac{d}{dy} \{ x \cdot e^{-\varphi} \} = k \cdot e^{-\varphi},$$

da cui integrando

$$(2'') \quad x \cdot e^{-\varphi} = k \int e^{-\varphi} dy + \text{costante}.$$

In modo analogo, dalla seconda delle (2') integrando si ottiene

$$(2''') \quad x \cdot e^{\varphi} = k \int e^{\varphi} dy + \text{costante}.$$

Introduciamo una funzione  $\Psi(y)$ , definita dalla posizione

$$(5) \quad k \cdot e^{\varphi} = \Psi'(y),$$

e dalla determinazione  $\Psi(0) = 0$ .

Essendo  $\varphi(0) = 0$ , sarà

$$\Psi'(0) = k.$$

Ricordando che  $\varphi(y) = -\varphi(-y)$ , dalla (5) deriva la relazione funzionale

$$(6) \quad \Psi'(y) \cdot \Psi'(-y) = k^2.$$

Portando nelle (2'') e (2''') la posizione (5) e tenendo conto della (6), avremo le equazioni dei due rami, ascendente e discendente del ciclo, sotto la forma

$$(7) \quad \begin{cases} kx = \Psi'(y) [F - \Psi(-y)], \\ kx = \Psi'(-y) [\Psi(y) - F], \end{cases}$$

avendo chiamato  $F$  e  $-F$  le costanti di integrazione che, come si può facilmente vedere, devono per la simmetria del ciclo, essere eguali ed opposte. Si può immediatamente ricavare il significato della costante  $F$ .

Ponendo nelle (7)  $y = 0$ , e tenendo presente che  $\Psi'(0) = k$  e  $\Psi(0) = 0$ , si ricava

$$x = F, \quad x = -F,$$

rispettivamente. Da queste appare che  $F$  rappresenta la *forza coercitiva*.

Dalle (7) stesse si può dedurre il significato della funzione  $\Psi$ . Chiamando  $r$  il *magnetismo residuo* e notando che esso è dato dal valore assoluto dell'ordinata del punto d'incontro di uno qualunque dei due rami del ciclo coll'asse  $y$ , avremo p. es. dalla seconda delle (7) ponendo  $x = 0$  e  $y = r$ ,

$$(8) \quad F = \Psi(r).$$

Ad ogni valore di  $F$  corrisponde un determinato ciclo simmetrico, rispetto all'origine delle coordinate; quello rappresentato dalle equazioni (7), nelle quali a  $F$  si attribuisce quel particolare valore.

Le coordinate dei punti comuni di due rami di un ciclo (*vertici del ciclo*) si otterranno risolvendo le (7) rispetto a  $x$  e  $y$ .

Anzi la eliminazione del parametro  $F$  dalle (7) stesse ci darà il luogo geometrico dei vertici dei cicli di un dato sistema.

Tenendo presente la (6), si perviene alla relazione

$$x = k \frac{\Psi(y) - \Psi(-y)}{\Psi'(y) + \Psi'(-y)}.$$

Questa è adunque l'equazione della *curva dei vertici*.

### 3. Le funzioni $\Psi(y)$ , $\Psi(-y)$ e le loro derivate.

Abbiamo visto nel numero precedente come, mediante le funzioni  $\Psi(y)$ ,  $\Psi(-y)$  e le loro derivate, rimangono definiti tutti i cicli simmetrici d'isteresi magnetica di un dato corpo. Nota la  $\Psi(y)$  per valori positivi dell'argomento, per mezzo della (6) si può determinare la  $\Psi'(-y)$  e quindi per integrazione la  $\Psi(-y)$ . La (8) indica la via da tenersi per avere la  $\Psi$  per valori positivi dell'argomento.

Basta a tal uopo costruire, pel corpo che si considera, la curva (8), ricavandola per via puramente sperimentale. Pel ferro dolce, e con molta probabilità anche per gli altri metalli, tale curva si può ritenere, con sufficiente approssimazione, una iperbole di equazione

$$(9) \quad F = \frac{br}{a + r},$$

nella quale  $a$  e  $b$  designano due costanti positive.



Avremo allora per la (8)

$$(10) \quad \begin{cases} \Psi(y) = \frac{by}{a+y}, \\ \Psi'(y) = \frac{ab}{(a+y)^2}. \end{cases}$$

Da quest'ultima, ponendo  $y=0$ , si ha  $\Psi'(0) = \frac{b}{a}$ , e quindi ricordando che  $\Psi'(0) = k$ ,

$$(11) \quad k = \frac{b}{a}.$$

Dalla seconda delle (10), per le (6) e (11), avremo ancora

$$(12) \quad \Psi(-y) = \frac{b}{a^3}(a+y)^2.$$

Da questa integrando si ha

$$\Psi(-y) = -\frac{b}{3a^3}(a+y)^3 + \text{costante}.$$

Valutando la costante in modo che sia  $\Psi(0) = 0$ , si perviene in definitiva alla relazione

$$(13) \quad \Psi(-y) = -\frac{b}{3a^3}\{(a+y)^3 - a^3\}.$$

Portando nelle (7) le espressioni (10), (11), (12) e (13), avremo per  $y > 0$  le equazioni del ramo ascendente e del ramo discendente del ciclo sotto la forma

$$(14) \quad \begin{cases} x = \frac{a^3 \cdot [3F - b] + b \cdot [a+y]^3}{3a[a+y]^2}, \\ x = \frac{1}{a^2}[by(a+y) - F \cdot (a+y)^2]. \end{cases}$$

La prima rappresenta una curva del terzo ordine; la seconda una parabola.

#### 4. *Discussione. — Limiti di validità dei risultati ottenuti.*

Vediamo sotto quali condizioni le (14) rispecchiano l'andamento qualitativo caratteristico dei cicli d'isteresi. Basterà considerare solamente i semicicli contenuti p. es. nel semipiano delle ordinate positive, avendo i rimanenti semicicli, andamento simmetrico ai primi rispetto all'origine delle coordinate.

In ciascuno dei rami (ascendente e discendente) di un generico ciclo, per  $y > 0$  l'ascissa  $x$  dev'essere funzione crescente, si deve cioè avere  $\frac{dx}{dy} > 0$

Inoltre il ramo ascendente deve, per  $y > 0$  volgere la sua convessità verso l'asse delle ordinate, il che implica che  $\frac{d^2x}{dy^2} > 0$ . Anche sul ramo discendente dev'essere, per  $y > 0$ ,  $\frac{d^2x}{dy^2} > 0$ .

Dalle (14), derivando si ha

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dy} = \frac{b}{3a} - \frac{2}{3} \frac{a^2(3F - b)}{(a + y)^3}, \\ \frac{dx}{dy} = \frac{(b - 2F)(a + y) + by}{a^2}; \end{cases}$$

le quali per  $y = 0$  danno entrambe

$$(16) \quad \frac{dx}{dy} = \frac{b - 2F}{a}.$$

Derivando ancora le (15) otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dy^2} &= \frac{2a^2}{(a + y)^4} \{3F - b\}, \\ \frac{d^2x}{dy^2} &= \frac{2}{a^2} \{b - F\}. \end{aligned}$$

Da queste e dalla (16) si deduce: affinchè, per  $y > 0$ , i due rami del ciclo si comportino nel modo voluto, cioè affinchè su ciascun ramo sia  $\frac{dx}{dy} > 0$  e  $\frac{d^2x}{dy^2} > 0$  è necessario e basta che la forza coercitiva  $F$  soddisfaccia alla seguente limitazione

$$(17) \quad \frac{1}{3} b \leq F \leq \frac{1}{2} b.$$

**Chimica.** — *Ancora su un nuovo concetto di elemento (risposta ad una possibile obbiezione)*. Nota di ALDO MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Un'obiezione che molto facilmente può farsi alla definizione che io ho dato di elemento secondo il nuovo concetto da me introdotto (<sup>1</sup>), obiezione che a prima vista sembra possa esser giusta e che quindi fa colpo, è quella che si ottiene facendo il ragionamento seguente:

Supponiamo di avere una sostanza  $Z$  che in un dato campo possa scomporsi nelle quattro sostanze  $M$ ,  $N$ ,  $P$ ,  $Q$ ; supponiamo inoltre che esistano i composti

$$A = MN; B = PQ; A' = MP; B' = NQ.$$

(<sup>1</sup>) Vedi Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVII, 1° sem. (1908), pag. 374; Rivista scientifico-industriale, vol. 39 (1907), pag. 133.

Supponiamo ora di poter trovare un campo tale che si possa avere in una certa parte di esso, che eventualmente può coincidere coll'intero campo, la scomposizione

$$Z \longrightarrow A + B$$

ed in un'altra parte, che eventualmente può coincidere con la prima totalmente od in parte, l'altra

$$Z \longrightarrow A' + B';$$

supponiamo inoltre che nel campo prescelto  $A$ ,  $B$ ,  $A'$ ,  $B'$  non siano ulteriormente scomponibili. Naturalmente in generale non si avrà la possibilità della reazione  $A \rightleftharpoons A'$  e dell'altra  $B \rightleftharpoons B'$ .

Non si ha allora il caso di una sostanza che può essere espressa come formata da due gruppi diversi di elementi? E deve notarsi che questi due gruppi non sono formati da sostanze che singolarmente si equivalgono le une alle altre.

L'obbiezione, come ho detto, sembra grave; è facile però persuadersi che essa non ha alcun valore, e che la sua apparente gravità risiede solamente nel fatto che già sappiamo per altra via che  $A$ ,  $A'$ ,  $B$ ,  $B'$ , sono scomponibili nella maniera già detta. E la cosa si vedrà facilmente.

Supponiamo dunque di avere il suddetto campo dove  $Z$  si può scomporre nei due gruppi  $A + B$  ed  $A' + B'$ . Supponiamo ancora che in grandezza (peso) sia  $A \neq A'$  e  $B \neq B'$ ; supponiamo ancora per fissare le idee che  $B' < B$ . Se questo non fosse, sarebbe facile scambiando i simboli delle lettere di ridurci a questo caso.

Nel campo considerato, magari passando attraverso a  $Z$ , sarà sempre possibile la reazione

$$A + B \rightleftharpoons A' + B'$$

onde potremo scrivere l'equazione ponderale, supposta una volta avvenuta tutta una reazione, una volta tutta l'altra

$$A + B = A' + B'.$$

Le quantità di queste quattro sostanze non sono dunque indipendenti, ma potremo sempre esprimere una di esse in funzione delle altre tre, per esempio

$$A' = A + B - B'$$

che se poniamo  $B - B' = D$ , dove  $D$  per le supposizioni fatte è un numero positivo, si riduce a

$$A' = A + D.$$



Supposto che altre reazioni eventuali del campo non modifichino il valore di queste sostanze come elementi, potremo sempre supporre di avere fra gli elementi del sistema questi tre:

$$A, B', D.$$

Le altre sostanze si esprimono sempre per mezzo della somma di queste; abbiamo infatti:

$$A' = A + D \quad \text{e} \quad B = D + B'.$$

Nel nostro campo quindi troviamo tre elementi (nel campo più largo prima considerato essi erano quattro, ma ciò non deve meravigliare essendo il numero degli elementi funzione del campo), elementi che soddisfano perfettamente, purchè, come è evidente, si supponga che non vi siano altre sostanze presenti che possano influire sulla loro funzione come elementi.

Si vede così facilmente che l'obbiezione sopra sollevata cade completamente.

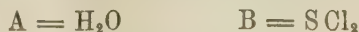
Nel caso limite, dal quale per le quantità che si ottengono si ha in peso  $A = A'$  e  $B = B'$ , è facile vedere che  $A$  e  $A'$  e  $B$  e  $B'$  si equivarrebbero completamente.

Sarà utile per chiarire le idee aggiungere qualche esempio pratico. Siccome non è facile trovare in realtà dei casi che corrispondano perfettamente a quello trattato, farò dapprima un caso addirittura ideale che però può offrire un certo interesse dal lato dello studio della formazione di certi concetti nella scienza, e dopo tratterò un caso in cui avvengono reazioni che hanno tutta la possibilità di avvenire realmente.

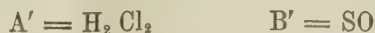
Supponiamo di avere in un dato campo una sostanza formata da acqua e da un ideale bichloruro di zolfo, sostanza che scriverò



Supponiamo che nel campo considerato la sostanza  $Z$  si possa scomporre in due modi, nel primo

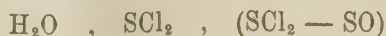


e nell'altro



Nel campo considerato però non sia possibile la scomposizione in  $H_2, O, S, Cl_2$ .

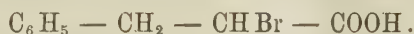
Quali saranno gli elementi in questo campo dipendentemente dalla sostanza  $Z$ , sempre supponendo che eventuali sostanze presenti non abbiano influenza su di essi per la loro funzione di elementi? Evidentemente, secondo quello che ho detto sopra, essi saranno



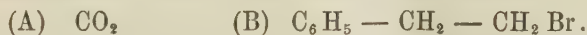
la quale ultima ipotetica sostanza possiamo anche scrivere  $\text{Cl}_2 - \text{O}$  e denominare cloro deossigenato. Forse questo simbolo e questa parola suonano a quelli abituati agli ordinari elementi ed alle ordinarie convenzioni. Ma io ho scelto l'esempio appositamente in questo modo non perchè una volta si sia potuto credere che il cloro potesse dare ossigeno, ma perchè in realtà se si verificasse il caso ora citato, sia con gli elementi definiti coll'antica definizione, sia con quelli secondo la mia, credo si stabilirebbe un simbolo che dovrebbe corrispondere ad una sostanza o ad un elemento che ancora si direbbe non si è potuto isolare, e che si concepirebbe nel modo che ho sopra descritto. E di esso, introducendo ulteriori concetti, si potrebbero trovare altre proprietà, ad esempio quella espressa dal peso atomico. E del resto non si fa ciò attualmente anche per il radio che non si conosce direttamente ma che si dice esistere come componente di altre sostanze? E pur essendo in questo caso in condizioni alquanto diverse non si fa una cosa analoga per l'ammonio?

Passiamo all'altro esempio che, eliminate alcune complicazioni, si può benissimo verificare.

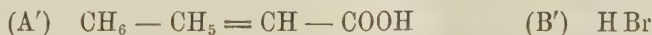
Prendiamo l'acido monobromocinnamico



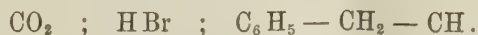
Sappiamo che per una reazione generale degli acidi carbossilici per riscaldamento l'acido suddetto si può trasformare in bromoetilbenzolo ed anidride carbonica



Sappiamo pure che per un'altra reazione generale dei composti aventi il gruppo  $-\text{CH}_2 - \text{CH Br}-$ , riscaldandolo con potassa esso può scomporsi in acido cinnamico ed acido bromidrico

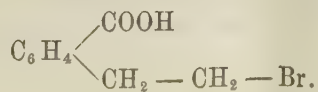


Supponiamo ora che nel campo considerato non siano possibili ulteriori scomposizioni. Avremo allora dipendentemente dalla prima sostanza (Acido monobromocinnamico) i tre elementi

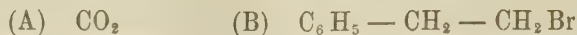


In questo caso i tre elementi esisterebbero (nel senso dell'ordinaria chimica) realmente; infatti anche quello (B — B') sarebbe un radicale che effettivamente si trova.

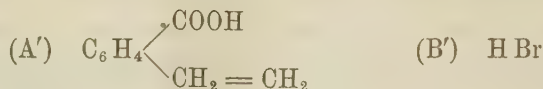
Un esempio del tutto simile si può avere con l'acido bromoetilbenzoico



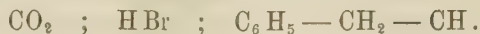
Per le stesse cause e con le stesse reazioni di prima possiamo avere da esso le sostanze



e le altre



ed i tre elementi sarebbero ancora



Chimica. — *Sui molibdati complessi delle terre rare.* Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica — *Sui ferronitrosolfuri* <sup>(1)</sup>. Nota VI di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di nostre ricerche già pubblicate intorno ai ferronitrosolfuri <sup>(2)</sup>, riferiamo ora i risultati ottenuti in alcune demolizioni degli eptasali  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$  e dei tetrasali  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{R}'_2$ .

Nell'ultima nostra Nota abbiamo stabilito che entrambi i sali potassici delle serie suddette, sciogliendosi a caldo in acido cloridrico, in ambiente inerte, svolgono totalmente il loro zolfo allo stato di acido solfidrico (lasciandone solo un tenuissimo residuo nel caso dell'eptasale), mentre il ferro rimane completamente allo stato di cloruro ferroso.

Restava quindi a trovare, e di ciò ci occupiamo appunto nella Nota presente, la forma sotto la quale si svolge l'azoto nelle varie demolizioni a cui si possono sottoporre tanto gli epta- che i tetranitrosolfuri, sia in ambiente acido che alcalino, senza intervento di agenti riducenti od ossidanti.

### I. Demolizioni in ambiente acido.

Quantità note di eptasale e di tetrasale <sup>(3)</sup> venivano poste opportunamente a reagire a caldo con una miscela di soluzioni diluite di acido solforico e

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bellucci e Venditori, Gazz. chim. Ital., 35 (2), 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, id. id., 37 (1), 162 (1907); Bellucci e Carnevali, id. id., 37 (2), 22 (1907); Bellucci e De-Cesaris, questi Rendiconti, vol. 16; (2), 740 (1907).

<sup>(3)</sup> Il tetrasale cristallizz. veniva portato estemporaneamente in soluzione nell'acqua alcalina per potassa. Di questa soluzione si determinava la concentrazione con dosaggi di ferro.



di solfato di argento, quest'ultimo allo scopo di facilitare la decomposizione e di fissare l'acido solfidrico che altrimenti si sarebbe liberato per opera dell'acido solforico. In tali condizioni, tanto dall'epta- che dal tetrasale, si svolgono miscugli di NO e di N<sup>2</sup>O, nelle proporzioni qui sotto indicate, riferite a 100 parti di sostanza.

*Eptasale* [Fe<sup>4</sup> (NO)<sup>7</sup> S<sup>3</sup>] K, H<sup>2</sup> O.

	Trovato		Calcolato per [Fe <sup>4</sup> (NO) <sup>7</sup> S <sup>3</sup> ] K, H <sup>2</sup> O
	I.	II.	
4 N sotto forma di N O	19,51	19,79	19,98
3 N    "        "        " N <sup>2</sup> O	11,65	11,69	11,22

*Tetrasale* [Fe<sup>2</sup> (NO)<sup>4</sup> S<sup>2</sup>] K<sup>2</sup>.

	Trovato		Calcolato per [Fe <sup>2</sup> (NO) <sup>4</sup> S <sup>2</sup> ] K <sup>2</sup>
	I.	II.	
2 N sotto forma di N O	15,5	15,61	16,03
2 N    "        "        " N <sup>2</sup> O	12,03	12,12	11,74

Come vedesi dalle percentuali ora riportate, in ambiente acido, dei sette atomi di azoto contenuti nell'eptasale [Fe<sup>4</sup> (NO)<sup>7</sup> S<sup>3</sup>] K, quattro si svolgono allo stato di NO e tre allo stato di N<sup>2</sup>O, mentre il tetrasale [Fe<sup>2</sup> (NO)<sup>4</sup> S<sup>2</sup>] K<sup>2</sup> svolge metà del suo azoto come N O e metà come N<sup>2</sup>O.

II. Demolizioni in ambiente alcalino.

È già noto, soprattutto per merito di Pawel (1), che gli eptasali [Fe<sup>4</sup> (NO)<sup>7</sup> S<sup>3</sup>] R', trattati a caldo con soluzione di un idrato alcalino, svolgono dalla loro molecola un azoto come N<sup>2</sup>O e separano un atomo di ferro allo stato di ossido ferrico, dando luogo alla formazione dei tetrasali, secondo l'equazione stabilita dallo stesso Pawel:



Questa reazione, come vedesi, non rappresenta però che una demolizione parziale della molecola degli eptasali, mentre a noi interessava di effettuarne possibilmente una completa per verificare la forma sotto la quale si liberano, in ambiente alcalino, tutti sette gli atomi di azoto.

Siamo riusciti in questo intento ponendo opportunamente a reagire a caldo l'epta- ed il tetrasale potassici con una sospensione di idrato di cadmio, alcalina per idrato potassico. In tali condizioni tanto l'uno che l'altro dei nitrosolfuri si demolisce completamente; lo zolfo rimane fissato allo stato di solfuro; l'azoto si svolge tutto come N<sup>2</sup>O, mentre il ferro precipita totalmente allo stato ferrico.

(1) Berichte 15, 2600 (1882).

Riportiamo qui sotto i risultati quantitativi ottenuti.

*Eptasale*  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}, \text{H}^2\text{O}$

	Trovato		Calcolato per $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}, \text{H}^2\text{O}$
	I.	II.	
7 N sotto forma di $\text{N}^2\text{O}$	25,89	26,04	26,21

*Tetrasale*  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{K}^2$

	Trovato		Calcolato per $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{K}^2$
	I.	II.	
4 N sotto forma di $\text{N}^2\text{O}$	23,11	23,17	23,49

Le demolizioni che abbiamo riferito nell'ultima nostra Nota (loc. cit.) e quelle ora riportate, ci permettono di riassumere i risultati ottenuti nel quadro seguente, ove esponiamo lo stato nel quale rimangono disciolti o precipitati, ovvero si svolgono gassosi, i vari componenti della molecola dei ferronitrosolfuri.

*Demolizioni del sale*  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$ .

in ambiente acido ( $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{SO}^4\text{Ag}^2$ )	in ambiente alcalino ( $\text{CdO}, \text{aq} + \text{KHO}$ )
$\text{Fe}^4$ allo stato ferroso	$\text{Fe}^4$ allo stato ferrico
$\text{N}^7 \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ atomi come NO} \\ 3 \text{ atomi come N}^2\text{O} \end{array} \right.$	$\text{N}^7$ sotto forma di $\text{N}^2\text{O}$
$\text{S}^3$ allo stato di $\text{SH}^2$ <sup>(1)</sup>	$\text{S}^3$ allo stato di solfuro

*Demolizioni del sale*  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{K}^2$

in ambiente acido (id., id.)	in ambiente alcalino (id., id.)
$\text{Fe}^2$ allo stato ferroso	$\text{Fe}^2$ allo stato ferrico
$\text{N}^4 \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ atomi come NO} \\ 2 \text{ atomi come N}^2\text{O} \end{array} \right.$	$\text{N}^4$ sotto forma di $\text{N}^2\text{O}$
$\text{S}^2$ allo stato di $\text{SH}^2$	$\text{S}^2$ allo stato di solfuro.

Per quanto appaia facilmente come da tali complete demolizioni ben pochi criteri possano derivarsi per chiarire la costituzione dei ferronitrosolfuri, ognuno vede tuttavia l'opportunità di possedere i risultati qui indicati, che pur dovranno conciliarsi con quelli futuri, risultati dai quali fin d'ora è lecito del resto poter trarre qualche considerazione, sia pure molto generica.

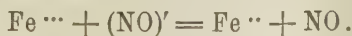
Il cardine principale della costituzione dei ferronitrosolfuri poggia evidentemente sul grado di ossidazione che spetta agli atomi di ferro in quelli contenuti. Noi abbiamo già reso noto che tanto gli eptasali  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$  che i tetrasali  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{R}^2$ , si sciolgono in acido cloridrico, in ambiente inerte, dando tutto il ferro allo stato ferroso e lasciando sfuggire inossidato

(1) Ne rimane soltanto una parte minima ossidata, allo stato di zolfo elementare.

tutto lo zolfo allo stato di acido solfidrico (salvo quantità minime che ne rimangono, allo stato elementare, nel caso dell'eptasale). Questo fatto, di un significato ben notevole, porta ad escludere, se non totalmente, in massima parte, la presenza di atomi ferrici nelle molecole dei nitrosolfuri, giacchè essi in tal caso, passando in soluzione, avrebbero dovuto necessariamente ossidare almeno una parte dell'acido solfidrico.

L'esistenza del ferro allo stato ferroso nei nitrosolfuri trova inoltre il più valido appoggio nella completa e davvero sorprendente resistenza che questi sali oppongono ai più energici agenti riduttori, sulla quale circostanza ampiamente ci siamo intrattenuti nelle nostre Note precedenti. Ed essa trae ancora maggior validità dal fatto che tale grandissima resistenza si trova in forte contrasto con quella labilissima che i nitrosolfuri stessi offrono, anche nelle condizioni più blande, di fronte agli agenti ossidanti. Mentre, ad esempio, come abbiamo già notato, una soluzione acquosa del sale  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$  può venir lungamente bollita, in corrente di anidride solforosa o di acido solfidrico, senza che il sale stesso si alteri affatto, basta invece aggiungere alla soluzione acquosa dello stesso sale, a temperatura ordinaria, soltanto una quantità minima di permanganato o di persolfato potassici perchè molto rapidamente possa notarsi una completa demolizione di esso. Non si tratta quindi nel caso dei nitrosolfuri che di un grado di complessità unilaterale che parla tutto in favore di composti ferrosi e non di composti ferrici.

Recentemente L. Cambi <sup>(1)</sup>, occupandosi parimenti dei ferronitrosolfuri, ha manifestato alcune idee sullo stato di ossidazione del ferro e dell'azoto in essi contenuti, ammettendo che gli atomi di ferro degli eptasali  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$  e dei tetrasali  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{R}^2$ , sieno tutti allo stato ferrico, ed attribuendo per conseguenza un valore alogenico a tutti i gruppi (NO), presupposti nei nitrosolfuri. Il fatto per cui i due sali  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$  ed  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{K}^2$ , pur essendo, secondo l'opinione di questo A., di tipo ferrico, si sciolgono in acido cloridrico dando tutto il ferro allo stato ferroso, verrebbe da esso interpretato nel senso che sono stati i gruppi alogenici (NO)' a ridurre nell'ambiente acido gli atomi del ferro allo stato ferroso, secondo l'equazione:



Anzitutto ci domandiamo: che cosa sono questi gruppi (NO)'?

Il Cambi non ammette che sieno gruppi nitrosilici analoghi a quelli dei nitroso-derivati  $\text{R} - \text{NO}$  della chimica organica, perchè alcuni reattivi che dovrebbero agire su di questi, lasciano invece inalterato l'anione  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]'$ . Ma se è vero quest'ultimo fatto in linea generale, giacchè si conoscono dei nitrosolfuri  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$ , dove  $\text{R}' =$  idrazina, fenilidrazina, idros-

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. 16, (2) 542; vol. 16, (2) 658; vol. 17, (1) 202.



silammia, conviene ricordare che Hofmann e Wiede <sup>(1)</sup> hanno dimostrato che facendo agire la fenilidrazina sulla soluzione alcoolica dell'eptasale  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$ , la fenilidrazina stessa può venire diazotata dal nitrosolfuro. Tali AA. hanno infatti nettamente provato che la fenilidrazina in tali condizioni si trasforma in diazobenzolo, il che dimostra che nella suddetta demolizione si manifestano dei gruppi ossigenati dell'azoto che hanno la caratteristica degli NO nitroso-organici.

Gli stessi gruppi (NO)', non sarebbero nemmeno residuo dell'acido iponitroso, perchè ciò sta contro, anzitutto alla formola semplice da noi dimostrata per gli eptasali, e poi perchè lo stesso Cambi ha osservato che gli iponitriti non sono capaci, in ambiente acido, di compiere la riduzione da lui sostenuta del ferro da ferrico a ferroso. Ma pure escludendo, per le ragioni ora dette, che si tratti di residui dell'acido iponitroso, lo stesso A., facendo agire il nitrato d'argento sul nitrosolfuro  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$ , ha potuto isolare, fra i prodotti insolubili che si separano in tale reazione, una certa quantità di iponitrito d'argento.

Per conciliare fra loro questi fatti, il Cambi ha ammesso nei nitrosolfuri l'esistenza di un nuovo tipo di aggruppamento (NO)', monovalente, finora sconosciuto, capace di partecipare, anche contemporaneamente, a due reazioni, generare cioè acido iponitroso da un lato, e dall'altro ridurre il ferro da ferrico a ferroso, trasformandosi in biossido d'azoto NO.

La potenza riduttrice di questo nuovo tipo di (NO)' alogenico ammesso dal Cambi, dovrebbe essere invero straordinariamente elevata: basta infatti ricordare che di fronte agli atomi di ferro ferrici, secondo tale A. contenuti nei nitrosolfuri, verrebbero a trovarsi in ambiente acido questi gruppi (NO)' e l'acido solfidrico; orbene, quest'ultimo può sfuggire del tutto inossidato, malgrado la sua ben nota azione riduttrice, lasciando soltanto ai primi il compito della totale riduzione del ferro.

Ma, non basta: perchè si espliciti questa grande potenza riduttrice dei supposti gruppi (NO)' non sarebbe nemmeno necessario l'intervento del calore; è sufficiente infatti aggiungere a temperatura ordinaria una soluzione di nitrato d'argento ad una del sale  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$  perchè, nella demolizione che avviene, possa subito notarsi uno sviluppo di biossido d'azoto NO. Tale processo di ossidazione e di riduzione che si compirebbe così rapidamente ed in condizioni tanto facili, non può non apparire molto eccezionale.

Ma, per meglio comprendere la questione, non sarà male che per un momento torniamo a considerare lo stato in cui si svolge l'azoto dai nitrosolfuri, nelle nostre demolizioni su ricordate. Abbiamo già visto che in ambiente acido l'eptasale  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$  svolge quattro azoti come NO e tre come  $\text{N}_2\text{O}$ , mentre il tetrasale  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{K}^2$  ne svolge due come NO e due

(1) Zeit. f. Anorg. Chem. 11, 288, (1896).

come  $N_2O$ . Ciò in verità ben si accorda con l'ipotesi emessa dal Cambi, giacchè risultano rispettivamente tante molecole sature di biossido di azoto  $NO$ , quanti sarebbero gli atomi di ferro contenuti nelle molecole dell'eptasale e del tetrasale, atomi di ferro che da ferrici verrebbero perciò ridotti a ferrosi, mentre il resto degli altri gruppi  $(NO)'$ , che non avrebbe più a disposizione del ferro ferrico, sfuggirebbe inossidato allo stato di  $N_2O$ .

Le cose vanno però altrimenti nelle demolizioni in ambiente alcalino, nelle quali entrambi i nitrosolfuri  $[Fe^4(NO)^7S^3]K$  ed  $[Fe^2(NO)^4S^2]K^2$  svolgono tutto il loro azoto come  $N_2O$  e separano tutto il loro ferro allo stato ferrico. Come mai i presupposti gruppi  $(NO)'$ , ai quali, in ambiente acido, sarebbe giocoforza attribuire una potenza riduttrice tanto elevata, superiore anche a quella dell'acido solfidrico, non riducono invece in ambiente alcalino il ferro che si separa totalmente allo stato ferrico?

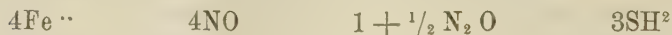
Di fronte a tali risultati, per mantenere l'ipotesi messa innanzi dal Cambi, bisognerebbe, senza che su ciò si abbia alcuna conoscenza, cominciare a sottilizzare sulle proprietà di questo nuovo tipo di  $(NO)'$ , ammettendo che esso abbia grandissima potenza riduttrice solo in ambiente acido e nessuna in ambiente alcalino.

Ma, senza dilungarci troppo, sembra a noi che tutti questi ragionamenti poggino su di una base molto incerta. Si discute infatti di gruppi  $(NO)'$ , attribuendo loro nettamente un valore alogenico, come se essi esistessero da soli a costituire col ferro l'anione dei nitrosolfuri. Se oggidì si può essere ormai certi che negli anioni dei nitrosolfuri l'azoto è collegato con l'ossigeno, soprattutto per alcuni modi di sintesi, bisogna ben riflettere che ciò non toglie che possano entrare in giuoco anche dei legami con lo zolfo, in modo da formare con i quattro atomi di ferro un collegamento atomico molto complicato. Il forte grado di complessità dei ferronitrosolfuri, la resistenza di fronte a reattivi che avrebbero indubbiamente reagito sopra i gruppi  $(NO)$ , qualora questi esistessero realmente come individui isolati (fra l'altre, il sale  $[Fe^4(NO)^7S^3]K$  resiste, allo stato solido, inalterato in corrente di acido solfidrico a  $180^\circ$ ), fanno appunto ritenere più che probabile che negli anioni dei sali suddetti esistano dei solidi aggruppamenti, delle specie di anello fra i vari atomi che lo compongono, e quindi, pur essendo l'azoto direttamente legato all'ossigeno, non possa parlarsi di gruppi  $(NO)'$  e tanto meno attribuire a questi delle proprietà che non trovano alcun riscontro nel comportamento noto dei comuni ossidi dell'azoto.

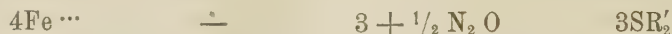
Perciò, secondo il nostro modo di vedere, le demolizioni da noi eseguite non portano che una luce limitata, essendo il risultato finale di un disgregamento profondo dei costituenti la molecola dei nitrosolfuri. Esse vanno quindi interpretate nel modo più semplice, fondandosi soltanto sulle cognizioni comuni e senza trarre deduzioni azzardate.

Dalla demolizione dell'anione  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]'$  risultano:

in ambiente acido

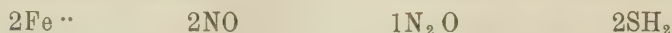


in ambiente alcalino

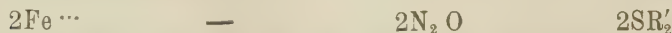


Dalla demolizione dell'anione  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]''$  risultano:

in ambiente acido



in ambiente alcalino



Senza ricorrere ad ipotesi, la scomparsa dell'NO nelle demolizioni in ambiente alcalino, accompagnata dalla scomparsa del ferro ferroso e dalla apparizione del ferro ferrico, va interpretata, seguendo niente altro che la linea delle esperienze, nel senso che il ferro ferroso ha ridotto in ambiente alcalino l'NO ad  $\text{N}_2\text{O}$ , secondo l'equazione:



Tale reazione prova che anche nel passaggio, che si effettua in ambiente alcalino, dagli eptasali  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$  ai tetrasali  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{R}'_2$ , nel quale si ha separazione di un atomo di ferro come  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  e di un atomo di azoto come  $\text{N}_2\text{O}$ , si è verificato, limitatamente ad una parte della molecola, lo stesso processo di riduzione e d'ossidazione.

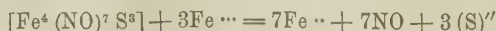
Eseguendo delle demolizioni, tanto degli epta che dei tetranitrosolfuri in ambiente acido, noi possiamo ottenere non più miscugli di NO e di  $\text{N}_2\text{O}$ , come normalmente si ottengono, ma tutto NO o tutto  $\text{N}_2\text{O}$  purchè con opportuni agenti si influenzi la decomposizione della complessa molecola e si venga quindi ad alterare l'assestamento finale dei varî gruppi che si distaccano.

Lo stesso Roussin <sup>(1)</sup> si accorse che trattando gli eptasali con ossidanti (Iodio e  $\text{CuSO}_4$ ), tutto l'azoto contenuto in essi si svolgeva allo stato di NO. Più tardi Rosenberg <sup>(2)</sup> ha per l'appunto dosato l'azoto degli eptasali allo stato di NO, trattando quelli con solfato di rame. Recentemente Cambi (loc. cit.) ha confermato questa azione ossidante esercitata dal solfato di rame e per di più ha provato che anche il solfato ferrico si comporta ugualmente <sup>(3)</sup>. Noi possiamo aggiungere che anche il tetrasale  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{K}^2$ ,

(1) Annal. de chim et de phys. [3] 52, 285 (1858).

(2) Berichte 3, 312 (1870).

(3) L. Cambi, a pag. 206 della sua ultima Nota (loc. cit.), rappresenta questa ossidazione nel modo seguente:



la quale equazione esprime per l'appunto che l'anione  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]'$  è capace di ridurre



come logicamente doveva aspettarsi, sotto l'influenza degli ossidanti suddetti, cede tutto l'azoto sotto forma di NO, ed in generale può dirsi che per azione anche di altri ossidanti, come ad esempio il persolfato potassico, l'azoto dei nitrosolfuri si svolge tutto come NO.

Se al contrario si sottopongono tanto gli epta che i tetrasali ad opportune azioni riducenti, come ad esempio con acido ipofosforoso a caldo, nel gas svoltosi non si nota più NO, ma solo N<sub>2</sub>O.

Dai quali fatti ben vedesi la facilità con la quale l'azoto può presentarsi sotto una forma o l'altra di ossidazione, a seconda delle varie condizioni in cui si compiono le demolizioni.

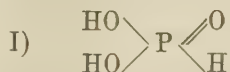
Per concludere, a noi sembra che l'insieme di tutti i fatti osservati ben si accordi con la forma ferrosa degli atomi di ferro contenuti nei nitrosolfuri. A sostegno di ciò vogliamo anche da ultimo ricordare uno dei numerosi metodi di genesi degli eptasali. Lo stesso Roussin, ed altri autori successivamente, hanno preparato il sale  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{K}$ , saturando dapprima una soluzione di solfato ferroso con biossido di azoto NO. (ottenendo in tal modo quella nota soluzione bruno intensa, dalla quale scacciando opportunamente l'NO può di nuovo isolarsi il sale ferroso). Orbene, per aggiunta di solfidrato potassico a questa soluzione di NO nel solfato ferroso, riscaldando, si giunge all'eptasale potassico. Riesce ben difficile l'ammettere in tali condizioni il passaggio del ferro allo stato ferrico, passaggio che non potrebbe essere effettuato che dall'NO, se questo però non si trovasse di fronte al solfidrato potassico, di cui è ben nota la forte azione riduttrice tanto sul ferro ferrico che sugli ossidi dell'azoto; a proposito dei quali ultimi va rammentato che basta infatti scaldare una soluzione di solfidrato con una di nitrito-alcalini per avvertire subito sviluppo d'ammoniaca.

---

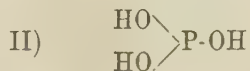
tre atomi di ferro, da ferrici allo stato ferroso. Ma il Cambi soggiunge che la produzione di sette molecole di NO è necessariamente collegata con la formazione di sette ioni ferrosi. Ciò però va interpretato nel senso che i tre atomi ferrosi, che sono stati ridotti dall'anione suddetto, si sono sommati ai quattro atomi ferrosi preesistenti nella molecola degli eptasali, formando in complesso sette ioni ferrosi.

Chimica. — *Sulla costituzione dell'acido fosforoso* <sup>(1)</sup>. Nota di F. CARLO PALAZZO e di F. MAGGIACOMO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

La prima formula di struttura che sia stata proposta per l'acido fosforoso è, come ognuno sa, quella « aldeidica », o asimmetrica, di Wurtz <sup>(2)</sup>, col fosforo pentavalente:



La bibasicità ed il forte potere riducente dell'acido trovano in questa formula espressione adeguata, e costituiscono anche attualmente le prove più importanti che si facciano valere in favore di essa. Tuttavia gli autori non sono completamente d'accordo a tal proposito, giacchè anche la formula simmetrica



ha il suo fondamento. Un esame critico della letteratura mostra, come subito vedremo, che non vi sono per la I) più forti ragioni che per la II), epperò la questione sulla struttura dell'acido fosforoso è da ritenersi ancora indecisa, possa pure la formula I) sembrare inoppugnabile, ed accettarsi, come infatti si fa generalmente, senza discussione.

La struttura simmetrica dell'acido fosforoso fu più specialmente presa in considerazione in seguito ad un lavoro di Zimmermann <sup>(3)</sup>. Quest'autore dimostrò che all'etere trietil-fosforoso ricavato nella reazione del tricloruro di fosforo sull'etilato sodico, spetta la struttura simmetrica e fu indotto così a studiare il comportamento dell'acido fosforoso rispetto agli alcali, dappoichè la struttura simmetrica dell'etere citato farebbe presupporre anche per l'acido libero una struttura analoga, cioè, di acido tribasico. In condizioni speciali Zimmermann ottenne difatti una sostanza sciropposa — che non cedeva alcali all'alcool, nè perdeva di peso nel vuoto su acido solforico — in cui il rapporto fra gli atomi di fosforo e di sodio era quello di 1 a 3; l'autore ritenne perciò ben dimostrata l'esistenza del trifosfito sodico  $\text{Na}_3\text{PO}_3$  <sup>(4)</sup>. È da osservare peraltro che un anno prima già Geuther era venuto ad una conclusione ancora più esplicita per ciò che riguarda la struttura simmetrica

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico dell'Università di Palermo.

<sup>(2)</sup> *Annalen der Chemie*, 58, 50 (1846).

<sup>(3)</sup> *Annalen der Chemie*, 175, 1 (1875). In questo lavoro trovasi riassunta la letteratura, del resto di poco rilievo, dalla pubblicazione di Wurtz in poi.

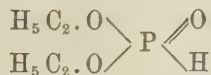
<sup>(4)</sup> L'aspetto sciropposo del sale non dovrebbe, secondo l'autore, recare sorpresa, avuto riguardo alle proprietà degli altri fosfiti alcalini, tutti più o meno deliquescenti.

dell'acido fosforoso. Secondo quest'autore <sup>(1)</sup> i rapporti fra l'acido fosforoso ed il tricloruro di fosforo non potrebbero essere più stretti. Infatti l'acido si ottiene direttamente dal tricloruro, e rigenera questa sostanza allorchè reagisce con l'ossicloruro o col pentacloruro di fosforo; quindi la sua struttura non può essere che quella di idrato normale di fosforo  $P(OH)_3$ .

Le conclusioni dei due autori accennati non sembrarono però assolutamente accettabili. Così fu specialmente osservato da Michaelis <sup>(2)</sup> che l'esistenza di un fosfito trisodico, il quale già con l'acqua si scinde in  $NaOH$  e  $Na_2HPO_3$ , non contraddice menomamente la formula asimmetrica; basta riflettere che è anche possibile un composto della formula  $PNa_3$ . Quanto alla reazione di Geuther, essa si presta a interpretazioni svariate, e non sarebbe dunque impossibile ricavarne anche la struttura dissimmetrica dell'acido fosforoso. Ma con ciò Michaelis toglie ogni valore anche alla sua conclusione sulla struttura asimmetrica, giacchè la dimostrazione che egli crede di dare per questa struttura risiede proprio sopra una reazione analoga a quella di Geuther (l'azione del pentacloruro di fosforo sull'acido fenil-fosforoso) la quale può anch'essa chiarirsi in svariati sensi.

Ed infatti lo stesso autore ha riconosciuto più tardi l'inattendibilità di questo criterio <sup>(3)</sup>.

Riprendendo la questione da un punto di vista nuovo, Michaelis fece rilevare in seguito che la struttura simmetrica dell'etere fosforoso di Zimmermann non prova nulla circa la struttura dell'acido libero, dappoichè « l'etere  $P(O.C_2H_5)_3$  non si ottiene da quest'acido, bensì dal tricloruro di fosforo ed etilato sodico ». Ma anche questa volta il metodo da lui scelto per venire a capo del quesito non è sostanzialmente diverso da quello di Zimmermann, che egli ha creduto inadeguato. Infatti l'etere dietil-fosforoso di Michaelis



non è neppur esso ottenuto direttamente dall'acido fosforoso libero, ma dal sale di piombo mediante ioduro d'etile. Ora, avuto riguardo al fatto che la reazione da cui si isola l'etere dietilico si fa avvenire riscaldandosi le due sostanze a  $175^\circ$ , per la durata di 60 ore, il risultato di essa non può naturalmente apparire incensurabile e decisivo come lo ritenne Michaelis. Questi manifesta espressamente il parere che l'eterificazione da lui studiata sia una reazione *semplice* e *piana*, ma evidentemente non tutti condideranno questo modo di vedere. Difatti dallo stesso lavoro si desume che nei tubi chiusi, aperti dopo raffreddamento, si notava forte pressione, mentre si formava costantemente una certa quantità di acido fosforoso libero. In particolar modo

(1) Journ. f. prakt. Ch., 8, 365 (184).

(2) Berichte, 30, 1004 (1897).

(3) Berichte 8, 504 (1875); 7, 1690 (1874).



si può poi ricordare l'osservazione fatta precedentemente dallo stesso Michaelis che, cioè, entro certi limiti di temperatura, possa esistere anche il triidrato normale di fosforo. Allora, nello stesso modo che l'acido fosforoso asimmetrico ottenuto decomponendosi il triclورو di fosforo con acqua a temperatura elevata, proverrebbe, secondo l'autore, dall'isomerizzazione dell'acido simmetrico, stabile a bassa temperatura, così anche l'etere dietil-fosforoso asimmetrico ottenuto da Michaelis, nelle condizioni succitate, potrebbe provenire pur esso da un sale che non era originariamente asimmetrico. Giudicandosi poi alla stregua delle osservazioni fatte recentemente da Arbusow sugli eteri  $P(O.R)_3$  <sup>(1)</sup>, l'isomerizzazione di un etere simmetrico in quello asimmetrico (in presenza di joduro d'etile)



dovrebbe ritenersi la cosa più facile.

Attenendosi però alla formula simmetrica parrebbe, a prima vista, che non sia tenuto conto della « bibasicità » dell'acido fosforoso. Ma l'obbiezione viene tosto rimossa, semplicemente osservandosi che la dissociazione di un acido polibasico, in ogni caso progressiva, è, ad ogni nuova fase, sempre più difficile. Si potrebbe perciò ritenere che nel caso dell'acido fosforoso l'ultimo grado di trasformazione sia tanto difficile ad effettuarsi, che il terzo atomo d'idrogeno non risulti praticamente sostituibile. Tale è infatti il concetto di Ostwald, secondo cui la formula simmetrica dell'acido può benissimo conciliarsi col carattere solamente bibasico di esso <sup>(2)</sup>. Peraltro, se così non fosse, si dovrebbe anche per l'acido borico, indubbiamente monobasico, escludere la struttura di idrato normale di boro, che è per lo meno indiscussa.

Ma sulla basicità dell'acido fosforoso occorre ancora fare un'osservazione la quale mostrerà che la struttura simmetrica, con tre ossidrili, considerata in rapporto al contegno elettrolitico dell'acido, non presenta maggiori difficoltà della struttura asimmetrica con solamente due ossidrili.

La cosiddetta *bibasicità* dell'acido fosforoso si riferisce solo al comportamento di esso nella neutralizzazione in presenza di un indicatore di natura fenolica (la fenol-ftaleina). Del resto, di fronte al metil-arancio, l'acido fosforoso si comporta da monobasico, e *dal punto di vista elettrolitico il suo contegno è parimenti quello di un acido monobasico* <sup>(3)</sup>. Ora non è privo d'interesse osservare che in ciò l'acido fosforoso corrisponde interamente all'acido orto-fosforico. Difatti, come D. Berthelot ha fatto per il primo rilevare <sup>(4)</sup>, la conduttività dell'acido fosforico, anche a diluizione assai grande, non supera quella degli acidi monobasici: dal punto di vista dell'elettrolisi,

<sup>(1)</sup> Centralblatt, 1906, II, 1639.

<sup>(2)</sup> Chimie inorganique, I, 444 (1904).

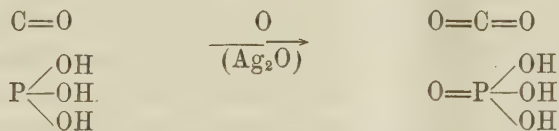
<sup>(3)</sup> Miolati, Gazzetta chimica italiana, 31, 122 (1901).

<sup>(4)</sup> Annales de Chimie et de Physique. 28, 5 (1893).

due degli atomi d'idrogeno non si comportano come l'idrogeno dei veraicidi, ma ricordano invece l'idrogeno dell'ossidrile fenico, sicchè tutto induce a considerare l'acido fosforico non già come acido tribasico, ma come acido monobasico a funzione complessa, paragonabile p. es. a un acido ossi-benzoico.

Analogamente, dovrebbero dunque invocare nell'acido fosforoso asimmetrico una diversa natura dei due gruppi ossidrilici, carattere acido per uno di questi gruppi, carattere fenolico per l'altro, epperò la struttura simmetrica non crea nuove difficoltà, potendosi infatti attribuire al terzo ossidrile natura parimenti fenolica. Del resto il carattere in realtà monobasico di un certo numero di acidi cosiddetti « polibasici » non si potrebbe sempre giustificare con delle formule contenenti un solo ossidrile: mentre per l'acido solforoso è veramente dimostrata la formula asimmetrica, per numerosi altri acidi, come il borico, il tellurico, il selenioso, sono indiscusse le strutture simmetriche. L'acido fosforoso potrebbe dunque rientrare anch'esso fra questi ultimi.

Quanto al potere riducente dell'acido, che è stato posto più volte in rapporto con la natura aldeidica di esso, è poi ovvio che potrebbe chiarirsi ugualmente bene con la struttura simmetrica, e non rimarrebbe tuttavia un caso isolato. Tale potere riducente, già paragonato a quello dell'acido formico, si potrebbe allora mettere a raffronto con quello, altrettanto spiccato, dell'ossido di carbonio:



In tal modo, a sostegno della struttura asimmetrica dell'acido non può rimanere che una sola esperienza: quella, molto recente, di Arbusow, secondo la quale l'acido fosforoso non fornisce menomamente composti di addizione con i sali ramosi (aloidi) <sup>(1)</sup>. Ma a questa esperienza non può attribuirsi se non quel carattere di relatività che è inerente ad ogni esperienza negativa. Infatti non vi è derivato del fosforo pentavalente che fornisca i citati composti, ma non è però assodato che questi prodotti d'addizione siano forniti da tutti, senza eccezione, i composti del fosforo trivalente; infatti la struttura di varî composti, che, per la loro indifferenza ai sali ramosi, Arbusow considera come derivati del fosforo pentavalente, gli eteri fosforosi acidi, (HPO) (O.R)<sub>2</sub>, non è chiarita direttamente per altra via <sup>(2)</sup>; conse-

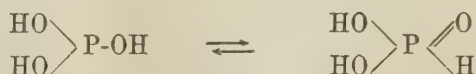
<sup>(1)</sup> Centralblatt, 1906, II, 748-51.

<sup>(2)</sup> L'opinione di Michaelis che il suo etere dietil-fosforoso (già ottenuto per altra via da Thorpe e Norton) fosse asimmetrico, era fondata sulla trasformazione di esso in etere trietilico asimmetrico per azione del joduro d'etile sul sale sodico ottenuto dal dietil-derivato per mezzo di sodio metallico. Senonchè, dopo le esperienze di Arbusow, si

guentemente la struttura dell'acido fosforoso potrebbe ancora esser quella di triidrato normale di fosforo.

Ed infatti, nel trattato recentissimo dell'Abegg <sup>(1)</sup>, in cui è fatto anche cenno dei diversi eteri fosforosi, questa struttura viene tuttora presa in considerazione; anzi, avuto riguardo al fatto che « l'acido può fornire derivati tanto dell'una che dell'altra forma », lo si considera senz'altro come un « miscuglio tautomero » che in soluzione reagisce sostanzialmente nella forma asimmetrica.

Se tale concetto abbia la sua origine nella veduta già espressa da Michaelis circa la reazione del triclорuro di fosforo sull'acqua, non è dato rilevare; ma in ogni caso non può apparire che arbitrario. In teoria non si incontra alcuna difficoltà a spingersi più oltre di Michaelis invocandosi non la sola trasformazione, unilaterale, dell'acido simmetrico in quello aldeidico, bensì una vera e propria isomeria d'equilibrio:



ma si dovrà fare completa astrazione dall'esperienza. Infatti, i derivati organici delle due diverse serie, a cui si allude nell'Abegg, non sono stati in alcun caso ottenuti direttamente dall'acido fosforoso libero, e l'una o l'altra di esse potrebbe perciò avere con l'acido lo stesso rapporto che hanno per es. i nitrili  $\text{R.C}\equiv\text{N}$  con l'acido prussico  $\text{C}=\text{NH}$ , o i senfoli  $\text{CS}=\text{NR}$  con l'acido tio-cianico  $\text{CN.SH}$ , cioè nessun rapporto, corrispondendo soltanto ad un capostipite affatto ipotetico. In fondo non si farebbe se non riconoscere che il contegno dell'acido va chiarito ora secondo una struttura, ora secondo un'altra, epperò l'espressione « tautomero » usata in tal modo, servirebbe solo a denotare la nostra incertezza sulla struttura reale della sostanza, che, d'altronde, per le sue proprietà fisiche, deve rappresentare una sostanza unica e non già un miscuglio allelotropo.

Noi abbiamo cercato di risolvere il quesito sulla struttura dell'acido fosforoso, sperimentando il contegno dell'acido col diazo-etano. Poichè questa

---

prevede che dalla reazione accennata debba necessariamente ricavarsi un etere asimmetrico, anche se l'etere dietil-fosforoso di partenza è simmetrico. Infatti in quest'ultimo caso si avrebbe dapprima un etere simmetrico  $\text{P(O.R)}_2$ , ma, come risulta appunto dai bei lavori di Arbusow sui fosfiti neutri, questo sarebbe trasformato dal più lieve eccesso di joduro d'etile, anche a temperatura ordinaria, nel corrispondente isomero asimmetrico  $\text{O}=\text{P(O.R)}_2\text{R}$ .

<sup>(1)</sup> Handbuch der anorg. Ch. III, 433 (1907).



sostanza reagisce perfino sugli ossidrili di sostanze con carattere ambiguo, acido e basico debole, ad es. sulle ossime, ed eterifica l'idrogeno degli ossidrili fenici i più deboli (per es. gli ossipironi acido piromeconico e maltolo), che, al pari di  $1/3$  dell'idrogeno dell'acido fosforoso, non si lascia titolare, nemmeno in presenza di fenol-ftaleina, così, da un acido fosforoso di struttura simmetrica, cioè con tre ossidrili, è indubbiamente da attendersi, nella reazione col diazo-etano, l'etere trietilico normale  $P(O.C_2H_5)_3$ , dal punto d'ebollizione  $155-156^\circ$ . Tuttavia, nell'ipotesi che si ricavi difatti tal prodotto, e non l'etere trietilico asimmetrico  $O=P(O.C_2H_5)_2 C_2H_5$  (dal punto d'ebollizione  $198^\circ$ ), l'esperienza potrebbe ancora non esser decisiva per la struttura dell'acido fosforoso libero, soprattutto prendendosi in considerazione la possibilità che questo rappresenti un « miscuglio tautomero ». Invero, avuto riguardo al fatto osservato da v. Pechmann <sup>(1)</sup> e da Peratoner <sup>(2)</sup> che, cioè, il diazo-etano reagisce su parecchie sostanze tautomere fornendo di preferenza, ed ancor più del diazo-metano, i corrispondenti O-eteri, lo stesso prodotto normale,  $P(O.C_2H_5)_3$ , potrebbe pure provenire da un acido fosforoso tautomero, o, finanche, da un acido totalmente asimmetrico. Il risultato sperimentale fornirebbe però un criterio ineccepibile ove dall'eterificazione prendesse origine soltanto un etere bietilico: difatti, dopo quel che si è detto, esso potrebbe originarsi soltanto dall'acido asimmetrico.

Ora il prodotto che abbiamo in realtà ricavato dalla reazione, *puro e con rendimento teorico*, è un etere bietilico. Esso s'identifica con l'etere dietil-fosforoso, ottenuto già da Michaelis ed esaminato recentemente anche da Arbusow, *epperò resta assodata ad un tempo la struttura asimmetrica tanto dell'acido fosforoso libero, quanto del suo etere dietilico*.

L'acido fosforoso che abbiamo adoperato per le nostre esperienze, proveniva dalla casa Kahlbaum e fondeva esattamente a  $71^\circ$ , com'è indicato nella letteratura per il prodotto puro e anidro. Stante l'ossidabilità dei diversi eteri fosforosi noi eseguiamo la reazione col diazo-etano in un'atmosfera secca di anidride carbonica, e la stessa cautela adoperammo nella distillazione del solvente e del prodotto.

L'eterificazione dell'acido fosforoso col diazo-etano si effettua anche a bassa temperatura con notevole vivacità: ad ogni aggiunta d'acido alla soluzione eterea del reattivo (mantenuta a  $-5^\circ$ ) si manifesta una viva effervescenza di azoto, epperò la reazione si completa in breve tempo. Il liquido eterico, decolorato con cauta aggiunta di acido fosforoso, fu aggiunto in ultimo di poca soluzione eterea di diazo-etano, acciocchè si eliminasse completamente il leggero eccesso di acido fosforoso; indi si scacciò il solvente a bagnomaria ed il residuo si distillò una prima volta a pressione ridotta

<sup>(1)</sup> Berichte, 30, 646 (1897).

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, XV, 143 (1906).

(di anidride carbonica); a 20 mm. esso passò interamente presso 90°. Ridi-  
stillato a pressione ordinaria (in atmosfera di anidride carbonica) mostrò poi  
il punto di ebollizione 186-187° (non corretto), mentre per l'etere dietil-  
fosforoso sono dati dai varii autori i punti d'ebollizione 184-185° (Michaelis),  
184-186° <sup>(1)</sup>, 187-188° (Arbusow).

Il risultato dell'eterificazione non è diverso se si adopera eccesso di  
diazio-etano; del resto l'etere bietilico isolato è del tutto indifferente a questo  
reattivo.

---

Da ultimo aggiungiamo che avendo fatto un'esperienza analoga sull'acido  
selenioso puro, ricavammo con rendimento pressochè quantitativo <sup>(2)</sup> il sele-  
nito bietilico simmetrico, dal p. eb. 180-185°. Quest'etere era stato ottenuto  
finora dal cloruro  $\text{SeOCl}_2$  ed etilato sodico, nonchè dal selenito biargentico  
e joduro d'etile; in conseguenza anche all'acido selenioso libero deve com-  
petere la struttura simmetrica che si attribuisce difatti ai suoi sali. Il nostro  
risultato ci sembra specialmente degno di rilievo, inquantochè, giudicandosi  
alla stregua di alcuni schemi proposti dal Werner <sup>(3)</sup>, anche all'acido sele-  
nioso si dovrebbe assegnare una struttura asimmetrica analoga a quella degli  
acidi fosforoso e solforoso.

Uno di noi <sup>(4)</sup> riferirà prossimamente sopra esperienze analoghe, ancora  
in corso, su alcuni acidi inorganici di struttura incerta (borico, metafosforoso,  
ipofosforico, ecc.).

<sup>(1)</sup> N. Levitsky, Centralblatt, 1903, II, 22.

<sup>(2)</sup> In piccolo grado avviene una riduzione dell'acido o del suo etere in selenio ele-  
mentare.

<sup>(3)</sup> Cfr. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Ch. pag. 154 (1905), o  
anche Zeitschrift für anorg. Ch. 8, 194 (1895).

<sup>(4)</sup> Palazzo.

**Agronomia.** — *I terreni agrari di trasporto, con particolare riferimento alla Campagna Romana.* Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

La Geologia applicata spande molti lumi anche sull'origine, natura ed attitudine del terreno agrario *di trasporto*. E poichè sopra questa categoria di terreni si raccoglie il massimo rendimento, essi attirarono, fin dai tempi più remoti, l'attenzione dei pratici e degli studiosi delle cose agrarie. L'importante argomento non è peraltro esaurito e a chi prende a considerarlo non riesce difficile sviscerarne maggiormente l'essenza od almeno mettere in luce nuovi ed interessanti aspetti.

Nei trattati generali, come nelle pubblicazioni speciali, si pone la distinzione fra i terreni *autoctoni* e *di trasporto*. In natura però il limite che separa le due categorie non si mostra sempre chiaramente determinato, per quanto si cerchi, con aggettivi, precisare l'origine di quelli *di trasporto*.

Circoscrivendo le osservazioni nell'Agro Romano, che costituisce il campo maggiormente a me noto, procurerò di trarre conseguenze generali che stimo di un qualche interesse.

Sull'altipiano, alla sinistra del Tevere, dove largamente affiorano le *pozzolanelle*, come quelle che coronano ivi la serie stratigrafica, si rinviene, nelle zone quasi perfettamente orizzontali, il tipico terreno *autoctono*. Nel fondo pianeggiante delle valli maggiori si distende invece una lunga lingua di terra del più genuino terreno *di trasporto*. Se si risale la valle sino a raggiungere le somme e lievi increspature che non intaccano neppure interamente lo strato delle *pozzolanelle*, il giudizio sul riferimento del terreno rimane sospeso. Infatti non è facile sincerarsi intorno al movimento delle particelle di terra verso la linea di massima pendenza; nè si appalesano le diversità delle attitudini agrarie per la comunanza di origine. Geograficamente la dolce insenatura potrà chiamarsi il sommo della valle: ma non per questo l'agronomo deve apprezzare come vallivo o *di trasporto* il terreno che trovasi nella parte più bassa della tenue inflessione della superficie. Molto più ardua, anzi impossibile praticamente, assorge l'impresa della distinzione lungo il dolcissimo pendio.

Del resto, anche se tal terreno si vuole denominare *di trasporto*, tuttavia dovrà nettamente distinguersi da quello che s'incontra scendendo la valle: perchè esso vieppiù diventa complesso ed acquista nuove attitudini per l'arrivo dei materiali provenienti dai nuovi strati incisi. A meglio cogliere ed apprezzare le differenze varrà opportunamente lo studio, anche sommario, sopra i materiali di trasporto di una lunga valle.

È risaputo che i materiali sabbiosi trainati dai fiumi, lungo il percorso, divengono sempre più silicei, sino a risultare quasi esclusivamente tali lungo





Nella sezione *a* v'ha solo il terreno *autoctono*; si presenta quello *di trasporto* (punteggiato) in *b* e nelle seguenti sempre tanto più complesso quanto più acquista nuovi materiali per l'incisione maggiormente profonda della valle. Il terreno *autoctono* in *a* sarà ben poco diverso dal terreno *di trasporto* in *b*, perchè provenienti dallo stesso strato: la tenue differenza sfuma procedendo da *b* verso *a*. In *c* al materiale dello strato superiore E si mescola quello del sottostante D; in *d* si aggiunge ancora il contributo di C; come in *c* si somma B e finalmente in *f* anche la roccia A.

Propongo di distinguere i diversi tratti del terreno vallivo con le seguenti indicazioni letterali; in esse aumentano le lettere quando la valle intacca gli strati corrispondenti, e cioè (v. fig. 1<sup>a</sup>):

I.	<i>a</i>	= E	Terreno <i>autoctono</i>
II.	<i>a-b</i>	= E	" <i>di trasporto</i>
III.	<i>b-c</i>	= E D	" "
IV.	<i>c-d</i>	= E D C	" "
V.	<i>d-e</i>	= E D C B	" "
VI.	<i>e-f</i>	= E D C B A	" "

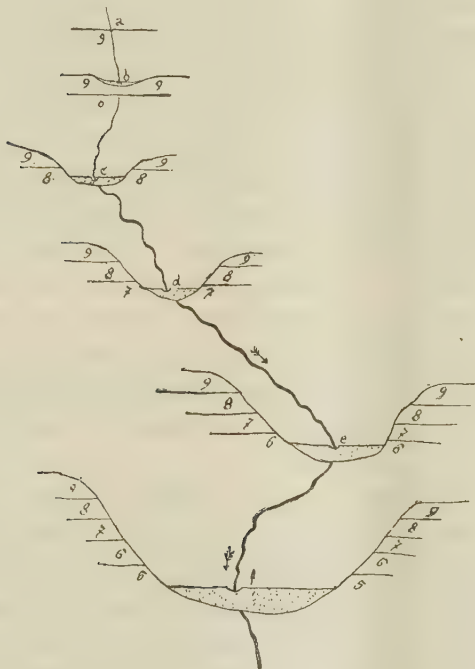


Fig. 2ª. — Sei sezioni trasversali alla direzione di una valle alla sinistra del Tevere.

9 Pozzolanelle.

7 Pozzolane grigie.

8 Tufo litoide.

6 Tufo conglomerato giallo.

5 Pozzolane rosse.

Una valle che mostri affioranti tutti gli strati più diffusi, alla sinistra del Tevere, è rappresentata dalla fig. 2ª.

Anche per questa regione si possono inferire analoghe considerazioni e quindi si possono fissare le identiche rappresentazioni e cioè: (v. fig. 2<sup>a</sup>)

I.	$a = 9$	Terreno <i>autoctono</i>
II.	$a-b = 9$	" <i>di trasporto</i>
III.	$b-c = 9\ 8$	" "
IV.	$c-d = 9\ 8\ 7$	" "
V.	$d-e = 9\ 8\ 7\ 6$	" "
VI.	$e-f = 9\ 8\ 7\ 6\ 5$	" "

Non si possono tacere alcune osservazioni d'indole generica.

La lettera E ed il numero 9, con i corrispettivi materiali, da un massimo quantitativo in *a*, scendono ad un minimo in *f*. Similmente avviene per le altre rocce, con la differenza però che il massimo si raggiunge generalmente quando è intaccata tutta la potenza dello strato, per diminuire poi gradatamente verso valle in rapporto con la natura della roccia e della sua facilità di attacco e di trasporto.

Le distanze indicate dalle lettere *a*... (seconda colonna) non sono rappresentate graficamente con precisione per non complicare la figura; ma facilmente s'intende che esse decorrono dal principio in cui è inciso uno strato sino al punto dell'intacco del sottoposto, scendendo.

Anche nel tempo può fissarsi una distinzione. Nei primordi di una valle abbondano i materiali dello strato superiore e successivamente quelli dei sottoposti col progredire dello smantellamento. Nel caso pratico tale distinzione, almeno per ora, non offre importanti conclusioni. P. es. il terreno vallivo dell'A-niene, rispetto al calcare, deve essere stato poco diverso nei tempi passati; dacchè le rocce erano pressochè egualmente scoperte quando cominciò la deposizione. Una eccezione notevole non è mancata a causa del manto vulcanico che ricoprì tutto il bacino durante il parossismo dei crateri Laziali. Sgraziatamente del prezioso mantello non rimangono che scarsi e trascurabili cenci.

L'indole della presente indagine proibisce addurre esempi concreti, la descrizione dei terreni *di trasporto* e dei materiali di cui si terrà parola. Però l'assieme delle abbozzate considerazioni dimostrano che presentemente lo studio del terreno *di trasporto* si mantiene soverchiamente sulle generali: mentre che chiare, nette e pratiche distinzioni vi si possono apportare. La conoscenza intera di un terreno agrario *di trasporto* implica la nozione completa e precisa degli strati che lo originarono, della paragenesi dei minerali che costituiscono le rocce e la correlazione dei molteplici e svariati fenomeni meccanico-fisico-chimico-fisiologici che si avvicinano nel terreno. Quindi per il valore agrario di un terreno di trasporto, nel campo minerale, si può formulare la seguente legge limite: *Il valore agrario di un terreno di trasporto è uguale alla somma algebrica delle attitu-*



dini di ciascuna roccia generatrice, tenuto però conto delle trasformazioni subite. Tale concetto dovrebbe presiedere all'estimo catastale ed all'apprezzamento di tutti i terreni agrari; perchè con esso si stabilisce il naturale e reale valore del fondo, senza computare l'intervento dell'industria agricola ecc.

L'applicazione della legge enunciata si rende possibile e facile quando le rocce che generarono il terreno sono poche, come avviene nel nostro Agro. Quando però si tratta di terreni in lunghe valli, con estesi bacini e di costituzione geologica complessa, come quelli che accompagnano il basso Tevere ed il Teverone, allora deve venire in soccorso un altro ordine di considerazioni.

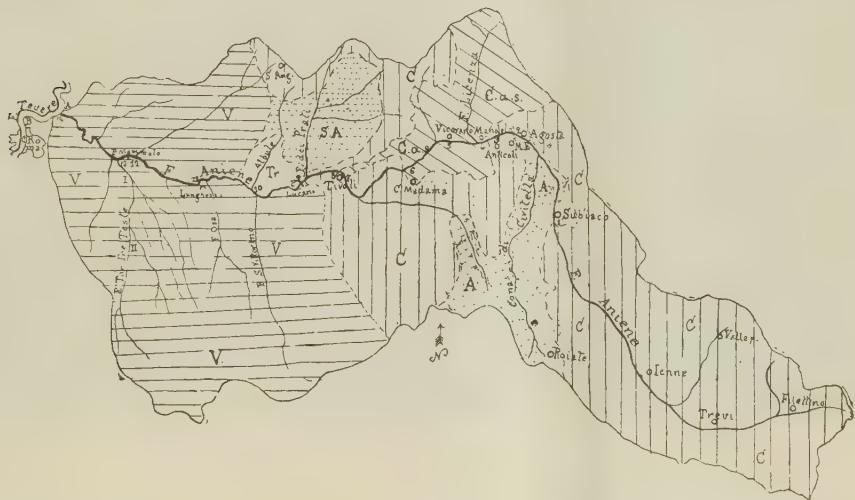


Fig. 3<sup>a</sup>. — Carta geognostica schematica (delle mie tavolette geol. inedite) del bacino imbrifero dell'Aniene. Scala 1:600000.

Tr = Travertino.

V = Vulcanico.

S. A = Sabbie. Marne.

A = Arenarie.

C. a. s. = Calcarei argillosi, sabbiosi.

C = Rocce prevalentemente calcaree.

I numeri 1-14, I-II e le lettere A-C indicano i luoghi in cui si raccolsero i campioni.

Ho eseguito una ricerca speciale sul terreno di trasporto dell'Aniene, la quale non è di luce muta nella soluzione della complessa questione.

Perchè le alterazioni subite nel tempo dal materiale trasportato non venissero ad intralciare le deduzioni, ho rivolto l'attenzione solamente sulle sabbie presentemente abbandonate dal fiume. Si prelevarono quindi 14 campioni, in località opportunamente scelte per tenere il dovuto conto del cambiamento delle rocce nel bacino imbrifero e dell'arrivo degli affluenti maggiori che impingano l'Aniene, cominciando da dove il fiume principia a deporre sino alla foce (1). All'indagine che scruta la natura del terreno agrario della Campagna Romana interessa solo la valle del Teverone; ma non si

(1) Debbo uno speciale ringraziamento al sig. Lopardi per avermi efficacemente coadiuvato nella raccolta dei campioni e nel saggiarli al calcimetro.

può comprendere questa se non si risale alla conoscenza dell'alto Aniene (v. fig. 3<sup>a</sup>).

L'elemento chimico caratteristico del terreno *di trasporto* del Teverone è il carbonato di calcio; infatti questo, con la sua abbondante presenza (21-43 %), lo distingue notevolmente dal terreno circostante dove esso è quasi assolutamente mancante, trovandosi solo la *calce* combinata scarsamente in alcuni minerali silicati.

I campioni, con le solite cautele, furono ripetutamente saggiati al calcimetro, o meglio carbonatimetro, di Scheibler, ottenendo i risultati riferiti nella seguente tabella:

N. d'ordine	LOCALITÀ	Carbonato di Calcio %
	<i>Fiume Aniene.</i>	
1	<i>Subiaco.</i> Ponte S. Mauro, a valle . . . . .	63
2	<i>Agosta.</i> Un km. a monte della fermata ferroviaria Mandela-Subiaco . .	13
3	<i>Anticoli Corrado.</i> Sotto il ponte in muratura . . . . .	23
4	<i>Mandela.</i> A monte della stazione ferroviaria Roma-Sulmona . . . . .	63
5	<i>Vicovaro.</i> Presso la stazione ferroviaria . . . . .	29,3
6	<i>Castelmadama.</i> A m. 50 a valle del ponte in muratura . . . . .	48,6
7	<i>Tivoli.</i> A monte della cascata . . . . .	41,8
8	"    A valle della medesima . . . . .	43,2
9	<i>Ponte Lucano.</i> A 100 m. a monte del ponte . . . . .	36,3
10	<i>Acque Albule.</i> Sotto il ponte di legno, prima dello sbocco delle Albule . .	27,4
11	<i>Lunghezza.</i> Sotto il ponte della ferrovia . . . . .	28,3
12	<i>Ponte Mammolo.</i> A monte 200 m. circa . . . . .	25,4
13	"    A valle 300 m. circa . . . . .	22,8
14	<i>Foce.</i> Prima della foce, circa 250 m.. . . .	21,2
	<i>Fosso Tre Teste.</i>	
I	<i>Via Collatina.</i> Poco a valle . . . . .	0
II	<i>Via Prenestina.</i> Poco a monte . . . . .	0
	<i>Fiume Tevere.</i>	
A	<i>Foce.</i> Circa a 350 m. prima della foce dell'Aniene . . . . .	25,2
B	<i>Ponte Molle</i> . . . . .	24,9
C	<i>Ponte Umberto</i> . . . . .	25,2

Il primo campione fu preso a monte di Subiaco, sotto il ponte di S. Mauro, dove ha principio la pianura valliva sopra cui serpeggia poi l'Aniene. Il bacino sopra questo punto è quasi esclusivamente costituito da rocce calcaree (C), fatte poche e limitate eccezioni, senza significanti depositi di terreno *di trasporto*.

Se si rappresentano i risultati dei saggi con la seguente linea spezzata (v. fig. 4<sup>a</sup>), si rendono manifeste alcune irregolarità prevedibili con lo studio geo-idrologico del bacino. Il primo e notevole abbassamento del tenore in calcare è dovuto alla larga plaga occupata dalle arenarie (A, fig. 3<sup>a</sup>), le quali accompagnano, senza interruzione, il fiume da Subiaco ad Agosta. L'affluente maggiore di questo tratto del corso dell'Aniene è il Fosso Cona di Civitella, che allarga il suo bacino imbrifero quasi esclusivamente nelle stesse arenarie.

La sinuosità negativa presso Vicovaro è occasionata dall'apporto dei materiali silicei provenienti dal bacino del F. Licenza, costituito da rocce cal-

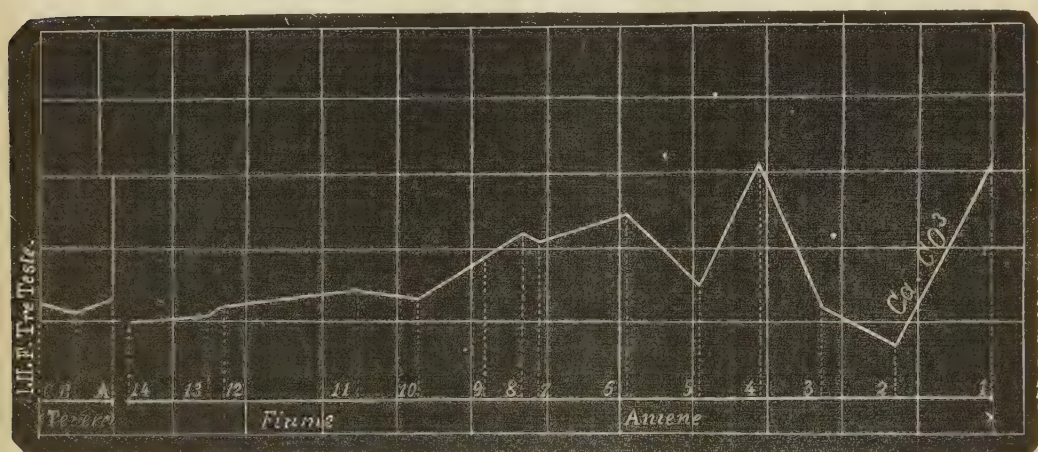


FIG. 4<sup>a</sup>. — Scala: lunghezza 1:600000; altezza 1:200.

caree argillo-sabbiose (C. a. s. fig. 3<sup>a</sup>). Il materiale calcareo che spesso cementa i granelli silicei viene sciolto e convogliato, in soluzione, dalle acque del Licenza e poi dell'Anio.

L'aumento appena sensibile a valle di Tivoli è dato dal calcare che depone il fiume alle cascate di Tivoli.

Infine la depressione accertata presso le Acque Albule va attribuita al materiale, privo di calcare, trasportato dai torrenti di sinistra, a valle di Tivoli, i quali allungano i loro rispettivi bacini in piena formazione vulcanica (V., fig. 3<sup>a</sup>). Non compensa l'impoverimento il tenue contributo dei materiali, certo non sprovvisto di calcare, portato al fiume dai magri corsi d'acqua di destra, scendenti dalle formazioni marine che circondano e bordeggiano i Cornicolani ed i Lucani (S. A., fig. 3<sup>a</sup>).

Esplorato il fosso Tre Teste, di sinistra, con due campioni: questi al calcimetro presentarono risultato negativo (v. tabella). Ciò non indica la mancanza assoluta di *calce*, ma di calcare, come già si disse.

La pianura, nella quale si svolge il Teverone, costituisce così una oasi



allungata, rispetto all'elemento *calce* o, meglio, calcare; circondata dal deserto dei materiali vulcanici (V., fig. 3<sup>a</sup>).

Non si poteva trascurare la ricerca dell'influenza esercitata dal materiale trasportato dall'Aniene su quello che convoglia il Tevere. Si raccolsero a tale scopo tre campioni del materiale attualmente abbandonato dal Tevere, uno a monte della foce e due a valle. Poichè il Tevere presenta un tenore superiore in calcare (v. tabella), era evidente che l'Aniene occasionasse col suo apporto un abbassamento: ma questo è risultato appena sensibile a causa della piccola differenza fra i due materiali nel tenore in calcare (v. fig. 4<sup>a</sup> e tabella) e del rapporto quantitativo delle sabbie.

\* \* \*

L'indagine al microscopio fruttò importanti conclusioni. Essa esaminò non solo i depositi di trasporto attuale del Tevere e dell'Anio, ma anche quelli anticamente abbandonati, anche se ricchi in elementi vulcanici da meritare il nome di tufi vulcanici rimaneggiati. Tutte queste rocce mostrano costantemente ed *in tutta la loro massa* la presenza di organismi strappati dalle acque nelle formazioni geologiche marine del bacino. Le spicule silicee di Spugne ed i gusci calcarei di Foraminiferi si rinvencono con molta frequenza: le prime ed i secondi si contendono il campo, riguardo all'abbondanza, nei materiali attuali dell'Aniene (<sup>1</sup>). Le spicule darebbero una ragione della singolare attitudine del terreno alle Graminacee; mentre che i gusci rendono completo il terreno con l'apporto di *calce* e subordinatamente di *fosforo*. La natura chimica e la struttura degli organismi rendono questi di facile assorbimento (<sup>2</sup>); donde la ricchezza universalmente riconosciuta ai terreni agrari della pianura del Teverone.

Dallo stesso studio è spiccata fuori la differenza del contenuto organico fra i materiali trasportati e rimaneggiati, anche in tempi remoti, dalle acque tiberrine e dell'Aniene. I primi non rinserano, o vi sono relativamente scarse, le spicule di Spugne, mentre che queste negli altri sono più od egualmente abbondanti che i Foraminiferi. Questa conclusione attinge un alto interesse geologico, perchè può servire all'interpretazione di oscure pagine della storia dell'Agro; essa però, per rispetto alla prudenza, deve ancora essere suffragata da altre e più generali osservazioni, quantunque il mio esame sia stato già esteso sopra centinaia e centinaia di preparati microscopici. Ma non è questo il momento opportuno per delucidare maggiormente tale genere di ricerche.

\* \* \*

E poichè il metodo usato per scrutare genericamente l'origine, la natura e le attitudini agrarie dei terreni della Campagna Romana è applica-

(<sup>1</sup>) A Mandela (n. 4) si mostrano all'evidenza e con abbondanza, per la prima volta, le Spugne ed i Foraminiferi.

(<sup>2</sup>) Mi sono assicurato del fatto col trattamento all'acido acetico diluito.

bile a tutti indistintamente i terreni *di trasporto*, si ritiene che il presente contributo possa tornare universalmente utile. Un esempio varrà a dimostrare che la ricerca può eseguirsi anche su vastissime regioni. Considero p. es. il versante orientale dell'Italia peninsolare (v. fig. 5<sup>a</sup>).

La parte centrale ed elevata dell'Appennino, da Genova a Bari, risulta generalmente di rocce calcaree (C); queste sono fasciate, in altitudini più



FIG. 5<sup>a</sup>. — Schema di cartina geologica del versante orientale dell'Italia peninsolare.

M. Zona di rocce marnose.

A. Fascia arenacea.

C. Complesso calcareo.

Punteggiato è il terreno vallivo del Po.

umili, da un complesso arenaceo (A), cui segue esternamente, nella regione collinosa, la banda marnosa (M). Dall'Appennino scendono, più o meno direttamente, all'Adriatico molti corsi d'acqua, i quali lungo il percorso abbandonano i materiali rapiti in alto componendo le opulenti pianure vallive.

Queste in alto, risulteranno di natura corrispondente al materiale calcareo (C); più in basso si complicheranno con gli elementi della fascia arenacea (A) e finalmente verso il basso riceveranno i detriti della zona mar-

nosa (M). I terreni agrari di trasporto del versante adriatico potranno quindi indicarsi, secondo il sistema proposto:

Appennino alto — C  
" medio — C A  
" basso — C A M

Adunque uno studio di dettaglio, eseguito secondo l'ordine di idee ora tracciato, potrà fruttare una più esatta, concreta e pratica conoscenza dei terreni di trasporto non solo del nostro Agro; ma di tutte le altre regioni.

**Chimica microbiologica.** — *Nuove conoscenze intorno ai naturali fattori della solubilizzazione del fosfato tricalcico nel terreno agrario.* Nota preventiva del dott. RENATO PEROTTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Ad. Mayer, nel secondo volume del suo Trattato di chimica agraria (<sup>1</sup>), espone con molta genialità alcune idee circa le reciproche reazioni degli elementi costitutivi del terreno con quelli somministrati nella concimazione, dimostrando le conseguenze che da esse derivano per le modificazioni delle proprietà del terreno e del valore nutritivo degli elementi stessi verso la pianta.

I nitrati, i solfati ed i cloruri dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi subiscono nel terreno uno scambio con quei che vi si trovano, in modo che questi passano in soluzione mentre i primi vengono assorbiti. Così il potassio viene fissato più fortemente dell'ammonio, questo più fortemente del magnesio ecc., e si può — tenendo però conto di alcune eccezioni — stabilire la serie: K, (NH<sub>4</sub>), Mg, Na, Ca; nella quale un elemento che precede, può spostare quello che segue dalle sue combinazioni, ciò che nel caso più comune porta al fatto che una somministrazione di sali potassici al terreno, rende solubili quei di calcio.

Prianischnikow (<sup>2</sup>), sviluppando tali concetti, li applicò alle possibili conseguenze dell'assorbimento di determinati ioni da parte delle radici delle piante; così che potendone derivare un'acidificazione od un'alcalinizzazione del mezzo nutritivo, si ottenesse o meno un vantaggio per l'utilizzazione delle piante stesse dei materiali difficilmente solubili. Dimostrò quindi che una sorgente di anidride fosforica così poco solubile come l'apatite, poteva essere usufruita dalle stesse graminacee, le cui radici hanno un potere solvente de-

(<sup>1</sup>) A. Mayer, *Lehrbuch der Agrikulturchemie*, Winter, Heidelberg 1901. Cfr. anche: L. Yost, *Vorlesungen über Pflanzenphysiologie*, Fischer, Jena 1908.

(<sup>2</sup>) Cfr. ref. in Ann. Agronomiques, t. XXVIII e Staz. Agr. Ital., vol. XXXV, p. 675.



bolissimo sul composto, se l'azoto, anzichè sotto forma di nitrato potassico, si somministrava come solfato ammonico. E spiegò ciò ammettendo il facile assorbimento per effetto delle radici delle piante dell'( $\text{NH}_4$ )-ione; il che portava alla formazione di acido solforico, il quale discioglieva il fosfato di calcio.

Considerati sotto questo aspetto, i sali del tipo del solfato ammonico si dissero *fisiologicamente acidi*; quei del tipo del nitrato potassico, *fisiologicamente alcalini*.

Con ulteriori ricerche il Prianischnikow, confermando i suoi primi risultati, trovò un'azione della stessa natura anche per il nitrato ammonico, che, non possedendo una reazione fisiologica costante, ma dipendente dalle condizioni del mezzo, potrebbe dirsi un sale *fisiologicamente amfotero* <sup>(1)</sup>.

A questo punto, benchè molto limitate, le conoscenze che possediamo intorno al potere solvente dei microrganismi per i fosfati del terreno, mi sembrarono sufficienti per ritenere che anche come una conseguenza dell'attività funzionale di essi, potessero ottenersi analoghi risultati. Ed infatti, somministrando a culture di microrganismi, in presenza di fosfato tricalcico, sorgenti di azoto di differente natura, ottenni una solubilizzazione di anidride fosforica notevolissima con i sali fisiologicamente acidi, molto scarsa con quelli fisiologicamente alcalini. Le ricerche, dalle quali questi risultati discendono, fanno parte di un vasto campo di studi del quale sto attualmente occupandomi; tuttavia mi sono deciso a fare una breve comunicazione di alcune di esse, poichè si tratta di fatti non ancora noti, riferentisi ad uno dei più importanti agenti della solubilizzazione del fosfato tricalcico nel terreno agrario non ancora preso in considerazione sotto tutti i punti di vista.

Allestii culture brute con uno stesso campione infettante di terreno in grandi Erlenmeyer contenenti tutte la seguente soluzione:

acqua . . . . .	1000
saccarosio . . . . .	5
fosfato tricalcico . . . . .	2
solfato potassico . . . . .	0,5
cloruro sodico e ferrico	tracce

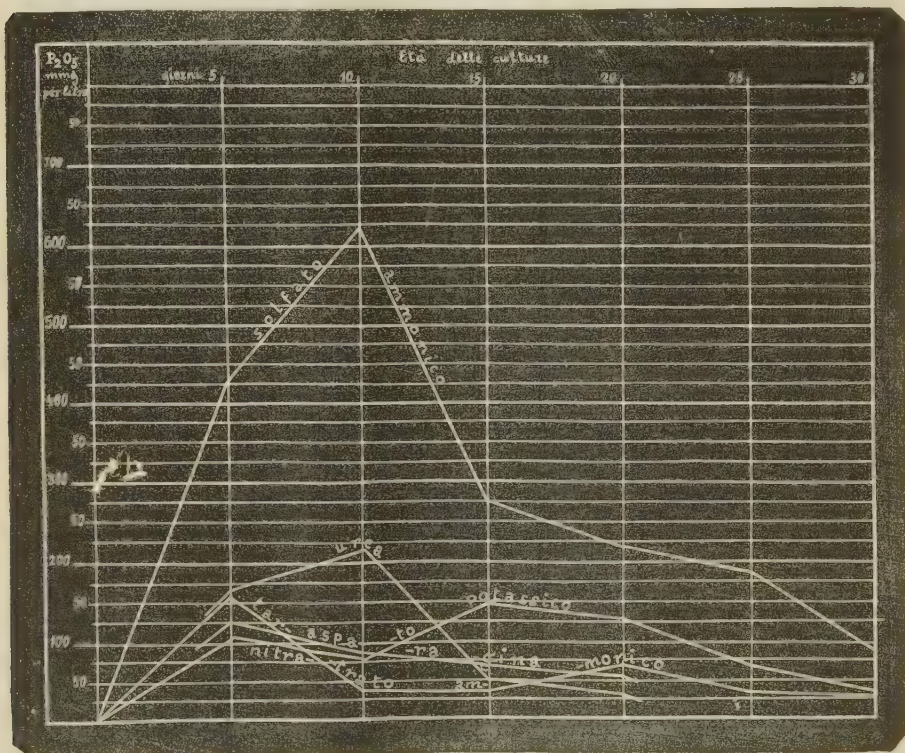
e ciascuna una differente sorgente di azoto pari a gr. 0,1626 ‰ di N; cioè: tartrato ammonico, nitrato potassico, solfato ammonico, urea, asparagina. Altrettante Erlenmeyer con liquidi di una corrispondente composizione, ma sterili, erano mantenute nelle stesse condizioni delle prime, in termostato a 28° C e chiuse in modo da non permettere cambiamenti di volume del liquido.

(<sup>1</sup>) D. Prianischnikow, *Sur les causes déterminantes l'effet produit par les phosphates peu solubles*. (Atti del VI Congr. Int. di Chimica applicata, vol. IV, p. 378).

Con il noto metodo della precipitazione del fosfomolibdato ammonico da un'aliquota dei liquidi culturali previamente svaporati in presenza di acido nitrico e successiva precipitazione del fosfato ammonico-magnesiaco dalla soluzione ammoniacale del fosfomolibdato, calcinazione e pesata dell'anidride fosforica sotto forma di pirofosfato di magnesio, mentre nei controlli risultavano costantemente tracce di  $P_2O_5$ , nei recipienti con culture attive per 100 cm.<sup>3</sup> di liquido ottenni i seguenti reperti analitici:

Sorgente di azoto	tartrato ammonico	nitrato potassico	solfato ammonico	urea	asparagina
dopo 5 giorni	$P_2O_5$ gr. 0,0159	0,0111	0,0425	0,0163	0,0126
" 10 "	" " 0,0038	0,0076	0,0620	0,0214	0,0083
" 15 "	" " 0,0038	0,0147	0,0275	0,0050	0,0063
" 20 "	" " 0,0070	0,0126 <sup>(1)</sup>	0,0214	0,0044	0,0057
" 25 "	" " 0,0031	0,0070	0,0189	0,0031	0,0038
" 30 "	" " 0,0025	0,0038	0,0094	0,0025	0,0025

Le quali cifre per una migliore intelligenza dei fatti riporto nei seguenti diagrammi:



Per essi appare manifesto come nei riguardi della solubilizzazione dell'anidride fosforica, nessuna delle sperimentate sorgenti di azoto abbia un

(<sup>2</sup>) Questo aumento di anidride fosforica in soluzione corrisponde ad un periodo di denitrificazione verificatosi nelle culture.

valore paragonabile a quello del solfato ammonico, sia per l'*intensità*, sia per la *durata* degli effetti di soluzione. L'innalzamento della solubilità in quasi tutti i casi all'inizio dell'esperimento si deve alla nota azione dell'anidride carbonica risultante dalla rapida demolizione della molecola dei composti carboidrati ed azotati di natura organica. Ma quando tale sviluppo evidentissimo di anidride carbonica è cessato e laddove, con i prodotti secondari degli scambi respiratori, per i quali si prolunga più attenuata l'attività dei microrganismi, non persistono prevalentemente che i materiali azotati, è possibile apprezzare tutta l'entità degli effetti solutivi ad essi dovuti. Le differenze che allora risultano nelle diverse culture non possono essere attribuite che alle varie sorgenti di azoto: e se si paragonano i risultati offerti dall'azione del nitrato potassico e da quella del solfato ammonico, si vede come nel primo caso, cioè nel caso di un sale fisiologicamente alcalino, rimase neutralizzata la stessa azione solvente dell'anidride carbonica, la quale fu palese con tutte le altre sorgenti di azoto; nel secondo caso, cioè in quello di un sale fisiologicamente acido, si ottenne una solubilizzazione dell'anidride fosforica persistente e molto rilevante, poichè essa raggiunge quasi i due terzi della iniziale non solubile. Perciò a me sembra che la teoria del Prianischnikow su accennata, sia applicabile anche all'interpretazione dei sopra riferiti risultati delle azioni microrganiche del terreno.

L'azione favorevole dei sali ammoniacali per l'utilizzazione dei fosfati insolubili nella concimazione la troviamo accennata in alcuni recenti lavori di Prianischnikow <sup>(1)</sup>, di Schülov <sup>(2)</sup>, di Kossowitsch <sup>(3)</sup>, di Söderbaum <sup>(4)</sup>, di Aso e Bahadur <sup>(5)</sup>. Se essa è in parte spiegata dalle azioni radicali messe in evidenza dal Prianischnikow, in parte, e forse non inferiore, si può ritenere che sia spiegata dalle azioni microrganiche che ho di sopra molto sommariamente esposto e proseguo attivamente a studiare. Anzi mi è lecito presumere che tra i fattori delle proprietà assorbenti del terreno, chimici e fisici, occupino un conveniente posto anche quelli biologici in quel senso appunto che è stato dal Mayer stesso illustrato.

<sup>(1)</sup> Loc. cit. in Staz. Agr. Ital., vol. XXXV, p. 675.

<sup>(2)</sup> Cfr. ref. in Staz. Agr. Ital., vol. XXXVI, p. 596.

<sup>(3)</sup> Journ. f. exp. Landwirtschaft, ref. in Staz. Agr. Ital., vol. XXXVIII, p. 712.

<sup>(4)</sup> Landw. Versuchs-Stat., LXIII, n. 3-4, pp. 247-262.

<sup>(5)</sup> Bull. Col. Agr., Tokyo Imp. Univ., 7 (1906) n. 1, pp. 39-46.



Biologia — *Sulla dissociazione dei caratteri specifici negli ibridi complessi di alcuni uccelli.* Nota di ALESSANDRO GHIGI, presentata dal Socio CARLO EMERY.

In una Nota <sup>(1)</sup> pubblicata l'anno scorso in questi Rendiconti ho enumerato e descritto per sommi capi 21 ibridi ottenuti fra specie e generi diversi di *Phasianidae*, rilevando i rapporti che esistono fra l'attitudine a procreare e l'aspetto morfologico dell'ibrido. Avevo concluso che *fra specie morfologicamente affini, si ottengono prodotti fecondi quando i genitori abbiano gli stessi caratteri etologici, e si ottengono ibridi sterili quando i genitori abbiano caratteri etologici diversi. Gli ibridi fecondi offrono caratteri armonici, gli ibridi sterili offrono caratteri atavici.*

Colla presente Nota intendo illustrare qualche nuovo ibrido, e studiare qualche fatto relativo alla ereditarietà dei caratteri in questi e negli incroci già descritti.

**La legge di Mendel nella letteratura zoologica.** — Per orizzontarsi nello studio della ereditarietà dei caratteri negli ibridi, è assolutamente necessario prendere le mosse da quella regola che è nota ormai col nome di legge di Mendel, dimenticata per quasi quarant'anni e rimessa in onore dal Correns <sup>(2)</sup>, mentre le ricerche del Millardet <sup>(3)</sup> prima, del De Vries <sup>(4)</sup>, dello Tschermak <sup>(5)</sup> e dello stesso Correns poi, ne confermavano la sostanza. Il principio di Mendel, detto dal De Vries *legge della disunione degli ibridi*, è ormai troppo noto perchè io debba esporlo anche soltanto per sommi capi: mi limiterò a citare in quali casi esso sia stato riconosciuto applicabile agli animali.

Hanno dato risultati mendeliani le seguenti coppie di caratteri, il primo dei quali è dominante rispetto al secondo in ciascuna coppia.

Nelle farfalle, secondo Doncaster <sup>(6)</sup>, la forma tipica di *Abraxas grossulariata* è dominante sulla var. *lacticolor*.

<sup>(1)</sup> Ghigi A., *Contributo allo studio dell'ibridismo negli uccelli.* Rend. R. Accad. Lincei, vol. XIV, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem., fasc. 9, 1907.

<sup>(2)</sup> Correns C., *G. Mendel's Regel über das Verhalten der Nachkommenschaft der Rassenbastarde.* Ber. deutsch. Bot. Ges. XVIII, 158-168, 1901.

<sup>(3)</sup> Millardet, *Note sur l'hybridation sans croisement*, Mém. Soc. Bordeaux, 4<sup>e</sup> série, IV, 1894.

<sup>(4)</sup> De Vries H., *Sur la loi de disjonction des hybrides.* C. R. Ac. Sc. CXXX, 1900.

<sup>(5)</sup> Tschermak E., *Ueber künstliche kreuzung bei Pisum sativum.* Ber. deut. Bot. Ges. XVIII, 232-239, 1900.

<sup>(6)</sup> Vedi in: Plate L., *Referat über den III Internationalen Kongress für Bastardirung und für Pflanzenzüchtung.* Arch. f. Rassen und Gesellschaft-Biologie. Berlin, 1906.

In *Helix nemoralis*, secondo Lang <sup>(1)</sup>, macchiatura irregolare e pentastriata ed in *Helix hortensis*, conchiglia rossa e conchiglia gialla.

Nei polli <sup>(2)</sup>: cresta a bitorzoli e cresta semplice, cresta a paniere e cresta semplice, narici strette e narici alte e larghe, cranio normale e cranio ad ernia, occipite con ciuffo e senza, penne normali e sericee, coda normale e coda senza timoniere, zampe calzate e nude, albinismo e piuma colorata, ciuffo nero e ciuffo bianco, piede pentadattilo e piede tetradattilo normale.

Nei topi <sup>(3)</sup>, i grigi (tipo selvaggio) e i neri sono dominanti in rapporto agli albini, ed i grigi sono dominanti in rapporto ai neri.

Nelle cavie, il colore aguti (tipo selvaggio) è dominante in rapporto alle altre tinte e macchiature, ed il pelame corto in rapporto al pelame lungo <sup>(4)</sup>.

Nei conigli pure è dominante il colore grigio del tipo selvaggio di fronte alle altre tinte <sup>(5)</sup>.

Nelle pecore <sup>(6)</sup> la presenza di corna della razza Dorset è dominante sulla mancanza di corna della razza Suffolk.

Nei bovi <sup>(7)</sup> la mancanza di corna della razza Aberdeen Angus è dominante di fronte alla condizione normale cornuta.

Ai precedenti caratteri morfologici vanno aggiunti i seguenti fisiologici, i quali pure seguono la legge di Mendel. Nei topi l'andatura normale è dominante sulla danza dei topi giapponesi <sup>(8)</sup>; nei polli l'attitudine a covare è dominante sulla facoltà opposta <sup>(9)</sup>.

<sup>(1)</sup> Lang A. *Ueber die Mendelschen Gesetze, Art- und Varietätenbildung, Mutation und Variation, insbesondere bei unseren Hain- und Gartenschnecken*, in Verh. Schweiz. Nat. Ges. 88. Vers. pagg. 209-254, 1906.

<sup>(2)</sup> Davenport C. B., *Inheritance in Poultry*. Publications of the Carnegie Institution. Washington, 1906.

<sup>(3)</sup> Cuénot L., *L'hérédité de la pigmentation chez les souris*. Arch. Zool. exp., 4, I et II, 1903-1904.

<sup>(4)</sup> Castle W. E., *The heredity of "Angora" coat in mammals*. Science, n. s. XVIII, 1903.

<sup>(5)</sup> Castle W. E., *Heredity of coat characters in guinea-pigs and rabbits*. Publications of the Carnegie Institutions. Washington, 1905; Hurst C. C., *Experiments on Heredity in Rabbits*. Rep. 74<sup>th</sup> Meet. Brit. Ass. Adv. Sc., 1905.

I risultati di Castle sulla ereditarietà del colorito nelle cavie e nei conigli furono esaurientemente illustrati dall'autore, mediante dimostrazione dei prodotti, ai membri del VII Congresso Zoologico internazionale, che visitarono Harvard University in Cambridge, Mass.

<sup>(6)</sup> Vedi esperienze di Wood T. B., in Plate, loc. cit.

<sup>(7)</sup> Plate L., *Ueber Vererbung und die Notwendigkeit der Gründung einer Versuchsanstalt für Vererbungs- und Züchtungskunde*. Arch. f. Rassen- u. Gesellsch. Biol., 1906.

<sup>(8)</sup> Darbishire A. D., *On the result of crossing Japanese waltzing with albino Mice*. Biometrika, III, pagg. 1-51, 1904.

<sup>(9)</sup> Plate L., *Referat über den III Intern. Kongr. etc.*, loc. cit.

In tutti questi casi si tratta di caratteri elementari, indecomponibili ed antagonisti. Bateson <sup>(1)</sup> li chiama *allelomorfi* e suppone che esistano degli allelomorfi composti, che si possono anche chiamare caratteri stretti in correlazione, i quali si trasmettono generalmente nel loro stato composto, ma sono capaci in certi incroci di separarsi nei loro caratteri costitutivi, ciascuno dei quali può trasmettersi separatamente; questi ultimi saranno, secondo Bateson, degli *ipallelomorfi*, e si potranno chiamare *variazioni analitiche* quelle che proverranno dalla risoluzione di un carattere composto, e *variazioni sintetiche* quelle che saranno dovute alla ricombinazione d'ipallelomorfi precedentemente disuniti. La risoluzione dei caratteri composti nell'incrocio, spiegata dal Bateson <sup>(2)</sup> per mezzo di dati statistici forniti da lavori di De Vries e Tschernak, consente di spiegare, almeno parzialmente, alcune fra le eccezioni alla legge di Mendel, che possiamo riassumere col Castle <sup>(3)</sup> nel modo seguente:

1°. Vi sono ibridi che presentano caratteri che non si riscontrano nell'uno o nell'altro dei genitori, ma somigliano ad antenati. In alcuni casi di questo gruppo, come il colore del pelo dei mammiferi, il carattere ibrido risulta probabilmente dalla ricombinazione di ipallelomorfi visibili in uno dei genitori, con altri caratteri recessivi nell'uno o nell'altro (razze antiche e recenti).

2°. L'eredità mosaico, nella quale un paio di caratteri, che si presentano ordinariamente l'uno come dominante e l'altro come recessivo, si bilanciano e si presentano l'uno accanto all'altro nell'ibrido. Questo stato di equilibrio, una volta raggiunto, è abitualmente stabile, ma è immediatamente turbato dall'incrocio che dà luogo alla dominanza normale (piccioni magnani).

3°. La stabilità di certi ibridi che riproducono costantemente i caratteri dei genitori fusi in maniera determinata.

4°. La correlazione completa che può esistere fra due o più caratteri, i quali formano un'unità composta non separabile, almeno in alcuni incroci.

5°. La disintegrazione stessa di caratteri apparentemente semplici.

Sul comportamento dei caratteri composti negli incroci di razze differenti, la letteratura zoologica è ancora più scarsa; si può dire anzi che l'unico contributo veramente notevole per numero di osservazioni ci viene

<sup>(1)</sup> Bateson W., *Mendel's principles of heredity; a defence* Cambridge Univ. Press., 8°, XIV, 1902.

<sup>(2)</sup> Bateson W., *Note on the Resolution of compound Characters by Crossbreeding*. Pr. Cambridge phil. soc., XII, 50-55, 1902.

<sup>(3)</sup> Castle W. E., *Mendel's law of Heredity*. Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences, XXXVIII, n. 18, pagg. 535-547, 1903.



dalle ricerche sulla ereditarietà dei caratteri nel pollame, eseguite da Bateson e Punnett (1), dall'Hurst (2) e principalmente del Davenport (3).

Come le razze appartenenti ad una medesima specie differiscono le une dalle altre per un carattere elementare o per più caratteri strettamente uniti in correlazione e formanti un insieme trasmissibile ai discendenti puri nella sua integrità, così anche i caratteri specifici costituiscono un insieme inseparabile, che si trasmette ai discendenti della stessa specie come unità. *Scopo della presente Nota è di esaminare che cosa accada di questa apparente unità specifica, negli ibridi fecondi fra specie sistematiche distinte di galliformi selvaggi.*

**Descrizione sommaria di alcuni ibridi complessi.** — Alcuni di questi ibridi sono stati da me ottenuti nella passata primavera del 1907; sono perciò nuovi. Di altri ho dato cenno nella mia precedente Nota; ma pel fatto che oggi hanno raggiunto lo stato adulto, reputo conveniente rinnovarne la descrizione.

Quanto ai nomi, riferendomi sempre alle regole della nomenclatura zoologica, non mi valgo dei segni ♂ e ♀ perchè è noto che negli ibridi il nome del padre deve precedere quello della madre, sia che si adotti il segno della moltiplicazione o il tratto che separa i termini di una frazione. Data però la natura complicata degli ibridi in questione, considero opportuno valermi di una combinazione dei due segni, scrivendo i nomi dei due genitori, puri o bastardi alla lor volta, uno sopra all'altro.

$$1. \textit{Gennaeus} \frac{\textit{argentatus} \times \textit{muthura}}{\textit{argentatus}}.$$

Ho allevato due maschi, i quali per la loro macchiatura si possono considerare intermedi fra il padre ibrido ed il maschio puro della specie materna.

La lunghezza delle timoniere mediane è notevolmente inferiore a quella dell'argentato, e se si analizza il rapporto del nero al bianco nel mantello, si riconosce che le righe nere, pur essendo più strette degli interspazi bianchi, sono alquanto più larghe e più numerose che non nella specie pura. Uno dei maschi ha le zampe interamente ed intensamente vermiglie, eguali perciò nel colore a quelle dell'argentato puro; l'altro le ha biancastre, simili a quelle del padre ibrido e diverse da quelle di ambedue le specie progenitrici, giacchè il *muthura* o melanoto ha le zampe di colore ardesia.

(1) Bateson W. and Punnett, *Experimental studies in the physiology of heredity Poultry*. Report II to the Evolution Committee of the Royal Society, pagg. 99-131, 1905.

(2) Hurst C. C., *Experiments with Poultry*. In Report II to the Evolution Committee of the Royal Society, London, Harrison, 1905.

(3) Davenport, loc. cit.

$$2. \textit{Gennaëus} \frac{\textit{lineatus} \times (\textit{argentatus} \times \textit{muthura})}{(\textit{argentatus} \times \textit{muthura}) \times \textit{lineatus}}.$$

Ho avuto da questo incrocio un unico esemplare maschio, forse perchè il padre era novello e non ha fecondato che due delle dodici uova deposte dalla madre. Il soggetto è riuscito magnifico per sviluppo, e si può dire che non differisce dal fagiano lineato nell'insieme delle sue forme e dei suoi colori, se si eccettinano i due caratteri seguenti, pei quali esso si distacca anche dal padre suo, che non è possibile distinguere nettamente dal *lineatus* puro.

Le zampe del mio bastardo sono intensamente vermiglie, mentre nel padre e nel lineato puro sono biancastre. Le penne del groppone, lungi dall'essere finamente vermicolate di bianco e nero, ben distinti, offrono una sfumatura nerastra, più intensa all'apice, la quale sporca a guisa di carbone l'intera penna.

$$3. \textit{Phasianus} \frac{\textit{mongolicus}}{\textit{mongolicus} \times (\textit{colchicus} \times \textit{torquatus})}.$$

Ho allevato varii soggetti dei due sessi, ma data la grande somiglianza esistente tra le femmine delle tre specie, è opportuno parlare solamente del maschio. È somigliantissimo al mongolico, del quale conserva il colorito dominante violaceo cangiante in porporino, ed il disegno generale delle macchie. Offre tuttavia alcune differenze caratteristiche, prima delle quali è l'assenza del color bronzo nella gola e nella parte ventrale del collo, le quali similmente al resto del collo sono, come nel *colchicus* e nel *torquatus*, verdi. Le piccole copritrici dell'ala non sono bianche o grigio chiare come nel *mongolicus*, ma brune come nel *colchicus*. Finalmente il collare è sottile, interrotto davanti, come si verifica normalmente nei comuni incroci di *colchicus* e *torquatus*.

$$4. \textit{Numida} \frac{\textit{meleagris} \times \textit{ptilorhyncha}}{\textit{ptilorhyncha}}.$$

La madre è da attribuirsi alla var. *major* Hartlaub, la quale ha il vessillo interno delle primarie interamente nerastro ed immacolato. Confrontando questi ibridi, dei quali ho già parlato altra volta, ora che hanno raggiunto lo stato adulto e che hanno altresì riprodotto *inter se* e con una delle specie pure, colla *ptilorhyncha*, si osserva innanzi tutto che il corno è un poco più pronunziato e di color bruno, specialmente nella porzione apicale, anzichè color cera: inoltre il becco, in luogo di essere color corno chiaro, è rosso nella regione basale. Le appendici carnose setoliformi sono meno numerose, più grosse e più brevi che non nella *ptilorhyncha* pura; i bargigli più grandi e di un azzurro più chiaro. Le primarie sono più o meno

regolarmente macchiate di bianco sul vessillo interno, e le secondarie più o meno intensamente sfumate di violaceo sul bordo esterno. Quest'ultimo carattere varia da individuo ad individuo, giacchè vi sono esemplari perfettamente simili in questo alla *ptilorhyncha*, altri invece che pel colore del bordo esterno delle secondarie si accostano di più alla *meleagris*.

5. *Numida*  $\frac{ptilorhyncha}{(meleagris \times ptilorhyncha) \times ptilorhyncha}$

Mentre, come ho già detto, la ♀ *ptilorhyncha* pura che ha preso parte all'incrocio precedente appartiene alla varietà *major*, il padre di questo incrocio è un maschio appartenente alla specie tipica con tre strie longitudinali di macchie bianche sul vessillo interno delle primarie, donatomi dal mio amico dott. Paolo Magretti, al quale rendo qui vivissimi ringraziamenti. Sebbene abbia ottenuto una trentina di soggetti, durante un mio viaggio in America, una infezione e l'intervento di alcuni cani distrussero le covate, cosicchè non rimase che un unico esemplare presumibilmente di sesso maschile, il quale non è sostanzialmente diverso dai precedenti.

**Dissociazione dei caratteri specifici.** — Analizzando i caratteri degli ibridi superiormente descritti, risulta chiaramente che *quando s'incrociano fra loro individui appartenenti a specie sistematiche diverse, le quali, per la fecondità assoluta dei loro prodotti, possono essere considerate piuttosto come razze locali della medesima specie, differenti tra loro non per due caratteri antagonisti, ma per un complesso di caratteri che sono fra loro in correlazione, si ottiene di regola una prima generazione di meticcii che offrono caratteri intermedi fra quelli dei genitori* <sup>(1)</sup>. Questi ibridi accoppiati fra loro o con una terza specie o con uno dei genitori, danno origine a prodotti nei quali sono dominanti i caratteri di uno fra gli ascendenti, pure offrendo contemporaneamente uno o più caratteri isolati degli altri progenitori.

Così abbiamo veduto in un fagiano *lineato* apparire contemporaneamente il color vermiglio delle zampe, che appartiene al solo fagiano *argentato*, e la sfumatura nerastra sul groppone ereditata dal *mutura*; abbiamo veduto in un fagiano *mongolico* il collo verde del *colchicus* e del *torquatus*, e l'ala bruna del *colchicus*. Nel primo caso l'*argentato* ed il *mutura* erano rappresentati nell'ibrido in proporzione di  $\frac{1}{4}$  per ciascuno, di fronte ad  $\frac{1}{2}$  rappresentato dal *lineatus*; nel secondo invece il *colchicus* ed il *torquatus* sono rappresentati ciascuno per  $\frac{1}{8}$  di fronte a  $\frac{6}{8}$  di *Phasianus mongolicus*.

(1) Qualche volta anche nella prima generazione degli incroci si osserva che i caratteri dei genitori si riproducono in correlazione diversa, come nel *Triton blasii* che ha le parti superiori simili a quelle del *T. marmoratus* e le inferiori simili a quelle del *T. cristatus*. Vedi Wolterstoff W., *Triton blasii und die Mendel'schen Regeln*, Compt. rend. VI, Congr. Intern. de Zool. à Berne, 1904, Genève, 1905.



Nell'incrocio complicato del fagiano argentato col mutura nella proporzione di  $\frac{3}{4}$  ad  $\frac{1}{4}$ , i caratteri del primo predominano nel senso che essi corrispondono ad un *quid medium* tra l'ibrido intermedio *argentatus*  $\times$  *mutura* e l'argentato; ma abbiamo veduto che un carattere, e cioè il colore delle zampe, non ha seguito la regola di tutti gli altri: se ne è dissociato, apparendo ad un tratto quale si rinviene nel solo fagiano argentato, oppure rimanendo qual'era nel padre ibrido, vale a dire sotto forma di carattere nuovo che non si riscontra in alcuno dei progenitori.

Lo stesso dicasi per gli incroci fatti nel genere *Numida*. Se si osserva la conformazione e colorazione del capo, si trova che questo carattere appare negli incroci *meleagris*  $\times$  *ptilorhyncha*, intermedio; ed intermedio pure si presenta negli ibridi provenienti da questo incrocio e dalla *ptilorhyncha* pura. Ma il colore del bordo dell'ala negli ibridi che hanno un sol quarto di *meleagris* contro a  $\frac{3}{4}$  di *ptilorhyncha*, ha la capacità di separarsi dagli altri caratteri, apparendo interamente violaceo come in questa specie allo stato puro, ovvero presentando la medesima distribuzione a macchie bianche, caratteristica della *meleagris*.

Accertata in tal modo la possibilità della dissociazione dei caratteri specifici negli ibridi complessi dei *Phasianidae*, è chiaro che si potranno avere delle numerose serie di combinazioni dei caratteri degli ascendenti nelle generazioni successive, le quali potranno essere di tre tipi principali:

1. Predominanza di caratteri intermedi, con uno o più caratteri puri.
2. Predominanza di caratteri puri con uno o più caratteri intermedi.
3. Presenza di soli caratteri puri, riuniti in una correlazione diversa da quella degli ascendenti.

Se indichiamo con A, B, C i caratteri di una specie  $\alpha$  e con D, E, F i caratteri di una specie  $\beta$ , avremo degli omozigoti di tipo *aa*, *bb*, *cc* e rispettivamente *dd*, *ee*, *ff*; nella prima generazione di incroci, degli eterozigoti di tipo *ad*, *be*, *cf*. Nella discendenza di questi ibridi, per la legge mendeliana della disgiunzione dei caratteri indecomponibili e per quanto ho dimostrato sulla dissociazione dei caratteri specifici, avremo una prima serie di combinazioni di tipo:

$$\begin{aligned} aa, be, cf &= A, be, cf \\ dd, be, cf &= D, be, cf; \end{aligned}$$

una seconda serie di tipo:

$$\begin{aligned} aa, bb, cf &= A, B, cf \\ dd, ee, cf &= D, E, cf; \end{aligned}$$

e finalmente una terza serie di tipo:

$$\begin{aligned} dd, bb, cc &= D, B, C \\ aa, ee, ff &= A, E, F, \end{aligned}$$

combinazioni, le ultime delle quali provano come un carattere appartenente alla specie  $\beta$  si è unito alla maggioranza di quelli di  $\alpha$ , e viceversa.

**Stabilità delle variazioni prodotte dall'ibridismo.** — A questo punto è lecito porre un quesito. Le forme incrociate in tal modo sono o non sono stabili? Prove dirette a favore della stabilità allo stato selvaggio ne abbiamo per le piante; nel caso nostro, se è possibile che le forme comprese nelle combinazioni delle prime due serie non siano fisse e vadano soggette ad oscillazioni, perchè i loro caratteri sono in uno stato di equilibrio instabile, dal quale possono scaturire nuovi raggruppamenti, è evidente che le forme appartenenti alla terza serie hanno raggiunto un equilibrio stabile nei loro caratteri, i quali non possono ulteriormente decomorsi nè dissociarsi, quando non intervengano ulteriori incrociamenti.

Se infatti, accoppiandosi due individui della specie  $\alpha$  coi caratteri A, B, C, si hanno omozigoti di tipo *aa, bb, cc*; accoppiandosi individui di una specie  $\alpha\beta$  con caratteri D, B, C non è possibile ammettere altro che omozigoti di tipo *dd, bb, cc*.

In sostanza io ritengo che *l'incrociamiento fra specie sistematiche affini e capaci di produrre ibridi fecondi, conduce in via definitiva alla formazione di nuove razze stabili, nelle quali i caratteri esistenti nelle specie progenitrici sono associati in modo diverso.*

Questo mio concetto non è in contrasto colla legge di Mendel sulla disgiunzione dei caratteri; se ne può anzi dedurre una migliore interpretazione, nel senso che *la somma dei caratteri specifici è decomponibile in parecchie unità, destinate a separarsi nelle generazioni successive al primo incrociamiento.*

Il mio concetto permette inoltre di spiegare la ragione della molteplicità di forme in alcuni gruppi di Fasianidi selvaggi. Prendiamo anzitutto il genere *Phasianus*. Il *Phasianus reevesi*, il *Ph. soemmeringi* ed il *Ph. wallichii*, ai quali si può aggiungere il *Ph. ellioti* colle varietà *humiae* e *burmanicus*, rappresentano quattro specie ben distinte per caratteri eto-morfologici, localizzate, non suscettibili di incrocio con specie affini, se non casualmente e generando ibridi infecondi. Vi sono poi una ventina di specie, delle quali possiamo prendere come tipo il *Ph. colchicus*, le quali non presentano altre differenze che di colorito, hanno i medesimi caratteri etomorfologici, e sono suscettibili d'incrociamiento al punto, che nella maggioranza delle grandi riserve di caccia europee non si trova ormai più il fagiano comune (*Ph. colchicus*) puro. Le differenze principali si possono riassumere in varî caratteri antagonisti: presenza od assenza di collare bianco, predominanza di tinte azzurro-verdastre sul groppone ovvero predominanza di tinte rameiche; gola verde ovvero bronzo-rameica; centro dell'ala, ossia piccole copritrici cubitali biancastre o brune; dorso e fianchi giallo-oro oppure rameici, oltre a qualche altra differenza meno appariscente. Se si consideri che alcuni di tali caratteri sono spesso in istretta correlazione fra loro, come ad esempio

il groppone azzurro-verdastro col dorso e i fianchi giallo-dorati, si può concludere che tutte queste specie sono riducibili a pochi gruppi sostanzialmente differenti, e cioè:

1. il gruppo del *colchicus*, comprendente anche il *Ph. principalis*, che si può considerare come una varietà distinta, originata per mutazione brusca;

2. il gruppo del *mongolicus*;

3. Il gruppo del *torquatus*, dal quale il *formosanus* si può considerare derivato per mutazione delle scapolari, e selezionato dall'isolamento in Formosa;

4. il *versicolor*, unico e solo rappresentante giapponese di queste specie.

Ora si può affermare che il *Ph. decollatus* è un *torquatus* senza collare, come il *persicus* è un *mongolicus* pure senza collare; lo *strauchi* è un *torquatus* con schiena di *principalis*, ecc. Ho accennato agli incroci fatti in Europa; il *colchicus* è stato incrociato in Inghilterra col *versicolor*, e se ne è ottenuto a lungo andare un fagiano a dorso verdastro; sul continente è stato incrociato col *torquatus*, e se ne è ottenuto un ibrido, noto volgarmente col nome di *fagiano comune dal collare*, giacchè questo è il solo carattere del *torquatus* che gli sia rimasto (<sup>1</sup>).

Passando ora al genere *Gennaëus*, si può ripetere analogo ragionamento. Lo *swinhoi* di Formosa, l'*edwardsi* dell'Annam, il *whiteheadi* di Hainan, sono fuori discussione. Nell'Himalaya abbiamo il *muthura* e l'*albocristatus* che differiscono per caratteri antagonistici: questo ha ciuffo biancastro e groppone largamente frangiato di bianco; quello ha ciuffo nero e groppone bleu d'acciaio. Vi è poi il *leucomelanus*, che ha il ciuffo del *muthura* ed il groppone dell'*albocristatus*. Nell'Indocina, variamente distribuiti nelle numerose catene montane, si trovano tre specie marcatamente diverse:

l'*horsfieldi* nero lucido come un corvo, a frange bianche sul groppone, coda breve e diritta, zampe grigie scure;

il *lineatus*, plumbeo superiormente per l'alternanza di numerose e sottilissime vermicolazioni bianche e nere; coda breve, arcuata, con vessillo interno delle timoniere mediane bianco-giallastro unito, zampe biancastre;

l'*argentatus* a manto bianco regolarmente striato di nero, coda lunga e gambe vermiglie.

Nell'ultimo decennio sono state descritte numerose specie nuove, specialmente per opera dell'Oates, le quali si allacciano tutte quante più o meno al *lineatus*: alcune sono più scure e tradiscono l'incrocio coll'*horsfieldi*, altre più chiare e tradiscono l'incrocio coll'*argentatus*. Grande argomento a

(<sup>1</sup>) Si consulti a tal proposito anche Zackenknicht-Neymann, *Ueber Unterscheidungskennzeichen der in unseren Fasanenständen am häufigsten vorkommenden Jagdfasanen und deren Kreuzungen*. Deutsch. Jäg. Zeits. XXXVII, pp. 206-208, 1901.



favore della bontà di esse è stato il trovare associati caratteri appartenenti ai tipi estremi. Così, un fagiano lineato con zampe tutte rosse, parve all'Oustalet una nuova specie degna di essere descritta col nome di *Gennaëus beli*, perchè il fagiano lineato ha le zampe bianche e gli ibridi suoi coll'argentato le hanno egualmente chiare e più chiara è la loro macchiatura. Ho visto questo uccello al *Jardin des Plantes* di Parigi, e la pratica fatta cogli incroci dei fagiani argentati mi consente di stabilire che esso può essere fabbricato accoppiando il lineato coll'argentato, e successivamente questo incrocio di nuovo col lineato. Il rosso delle zampe, carattere recessivo nell'ibrido di prima generazione, comparirà in quello della seconda, dissociato dagli altri caratteri dell'argentato.

**Microbiologia.** — *Osservazioni sui Sarcosporidi.* Nota del dott. A. NEGRI, presentata dal Socio B. GRASSI.

**Microbiologia casearia.** — *Ricerche sopra una grave malattia del formaggio Gorgonzola.* Nota preliminare del prof. C. GORINI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

#### PERSONALE ACCADEMICO

Nell'aprire la seduta, alla quale sono intervenuti in gran numero i Soci che prendono parte al Congresso internazionale di matematica, il Presidente BLASERNA annuncia che la seduta stessa è onorata dalla presenza dei Soci stranieri Sir GIORGIO DARWIN, GORDAN, MITTAG-LEFFLER, NOETHER e ZEUTHEN, ai quali rivolge parole di saluto.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci MORERA, TARAMELLI e PFLUEGER. Fa inoltre particolare menzione dell'opera: *Norrland naturbeskrifning* d. A. G. HOGBOM; di una relazione del sig. DAHLERUS sulla *Industria mineraria e metallurgica della Svezia*; e del *Sismogramma dei terremoti del Nord Pacifico e Sud America, del 16 agosto 1906*, dei signori RUDOLPH e TAMS.

Il Corrispondente REINA fa omaggio del suo libro: *Teoria degli strumenti diottrici*, e ne parla.

## CORRISPONDENZA

Il Segretario MILLOSEVICH dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

Le Società geologiche di Ottawa e di Manchester; la Società di scienze naturali di Buffalo; la R. Scuola navale superiore di Genova; l'Osservatorio di San Fernando; l'Istituto Smithsonian di Washington.



# OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 5 aprile 1908.*

- CIOFALO M. — Il clima di Termini dedotto dalle osservazioni meteorologiche del periodo 1880-1906. Termini-Imerese, 1907. 8°.
- DAHLERUS C.G. — Exposé de l'industrie minière et métallurgique de la Suède, publié aux frais du Järnkontoret. Stockholm, 1905. 4°.
- ELMAR ROSENTHAL. — Katalog der im Jahre 1904 registrierten seismischen störungen. Zusammengestellt von... Strassburg, 1907. 8°.
- Festschrift zur Erinnerung an die Eröffnung des neuerbauten Museums der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft zu Frankfurt am Main am 13 Oktober 1907. Frankfurt, 1907. 8°.
- HAECKEL E. — La lotta per l'evoluzione. Prima traduzione italiana. . . di M. Domenichini. Torino, 1908. 8°.
- HÖGBOM A G. — Norrland naturbeskrifning. (Norrländskt Handbibliotek. 1.). Upsala, 1906, 8°.
- Index du Répertoire bibliographique des sciences mathématiques. Amsterdam, 1908. 8°.
- MARTELLI G. — Contribuzioni alla conoscenza degli insetti dannosi all'olivo ecc. ecc. Osservazioni sulle *cocciniglie dell'olivo*. (Labor. di Entom. Agrar. Portici). Portici, 1908. 8°.
- MASCIARI GENOESE F. — Come si sono formate le montagne. (Dalla *Rivista d'Italia*, fasc. del febb. 1908). Roma, 1908. 8°.
- MORERA G. — Francesco Siacci. Commemorazione. (R. Acc. delle Scienze di Torino 1907-1908). Torino, 1908. 8°.
- ODDONE EMILIO. — Les Tremblements de terre, ressentis pendant l'année 1904. Strassburg, 1907. 8°.
- PFLÜGER F. — Ueber merkwürdige Fällung des Glykogenes. (Physiol. Labor. in Bonn). Bonn, 1908. 8°.
- PFLÜGER F. — Ueber die Fähigkeit der Leber, die Richtung der Circularpolarisation zugeführter Zuckerstoffe umzukehren. (Physiol. Laborat. in Bonn). Bonn, 1908. 8°.
- REINA VINCENZO. — Teoria degli Strumenti Diottrici, con 103 incisioni. Milano, 1908. 8°.
- RODOLPH E. und TAMS E. — Seismogramme des nordpazifischen und südamerikanischen Erdbebens am 16 August 1906. Strassburg, 1907. 8°.
- SACCO F. — Giuseppe Lanino (dal *Boll. della Soc. geol. Ital.* XXVI, II). s. I. 1907. 8°.
- SACCO F. — La funzione pratica della Geologia (dal *Boll. Soc. geol. Ital.* XXVI, II). Roma, 1907. 8°.
- SACCO F. — Le fratture e le rughe della Luna (dalla *Rivista d'Astronomia* 1907. 11-12). Torino, 1907. 8°).
- SACCO F. — Cenni biografici di Carlo Mayer-Eymar (dal *Boll. della Soc. Geol. Ital.*, 1907, III). Roma, 1908. 8°.
- SACCO F. — 1° Congresso della Soc. Italiana per il progresso della scienza (dalla *Rivista d'Astronomia*, anno I, num. 10). Torino, 1907. 8°.
- SACCO F. — Rapporti fra Geologia ed Astronomia (dalla *Rivista d'Astronomia*, anno I, 1-3). Torino, 1907. 8°.
- SACCO F. — Sur l'âge du gneiss du Massif de l'Argentera. (*Bull. de la Soc. géol. de France*). Paris, 1907. 8°.
- SACCO F. — Le facies faunistiche del Miocene Torinese (dalla *Rivista Ital. di Paleontologia*, anno XIII, f. IV). Perugia, 1907. 8°.
- SACCO F. — Martino Baretta. Cenni biografici (dal *Boll. Soc. geol. Ital.* XXVI, II). Roma, 1907. 8°.
- SACCO F. — Geologia applicata della città di Torino (dal *Giornale di Geologia pratica*, anno V, fasc. IV). Perugia, 1907. 8°.



SACCO F. — La Valle Padana. Schema geologico (dagli Annali della R. Acc. d'Agr. di Torino. XLIII, 25 nov. 1900). Torino, 1900. 8°.

SACCO F. — Gli Abruzzi. Schema geologico (dal *Boll. Soc. geol. Ital.*, XXVI, III). Roma, 1907. 8°.

TARAMELLI T. — Benedetto Corti (dal *Boll. della Soc. geol. Ital.* XXVI, II). s. l. 1907. 8°.

TARAMELLI T. — Della utilizzazione dei laghi e dei piani lacustri in montagna per sopperire alle magre dei nostri fiumi (dal *Boll. della Soc. geol. Ital.* XXVI, II). s. l. 1907. 8°.

TARAMELLI T. — Notizie circa il pozzo artesiano di Bagnacavallo. Perugia, 1907. 8°.

WADE E. B. H. — A field method of determining longitudes by observations of the Moon. (Ministry of Finance, Egypt. Survey Depart. Paper n. 5). Cairo, 1907. 8°.

WILLCOCKS W. — Le Nil Blanc et la récolte du coton. Conférence faite à la Soc. Khediv. de Géographie, le 21 Déc. 1907. Traduit de l'anglais par Gaston Legrand. Le Caire, 1907. 8°.

---

E. M.